



HAL
open science

Exploration de procédés tout-ALD via la synthèse de couches minces à base de sulfures et d'oxydes pour l'élaboration de cellules photovoltaïques de type CIGS.

Harold Le Tulzo

► To cite this version:

Harold Le Tulzo. Exploration de procédés tout-ALD via la synthèse de couches minces à base de sulfures et d'oxydes pour l'élaboration de cellules photovoltaïques de type CIGS.. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2018. Français. <NNT : 2018PSLECO11>. <tel-02860685>

HAL Id: tel-02860685

<https://pastel.hal.science/tel-02860685v1>

Submitted on 8 Jun 2020

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.



HAL Authorization

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à Chimie ParisTech

Exploration de procédés tout-ALD via la synthèse de couches minces à base de sulfures et d'oxydes pour l'élaboration de cellules photovoltaïques de type CIGS.

École doctorale n°ED397

PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATÉRIAUX

Spécialité PHYSICO-CHIMIE

Soutenue par **Harold Le Tulzo**
le 25 Octobre 2018

Dirigée par **Frédérique Donsanti**
et par **Daniel Lincot**



COMPOSITION DU JURY :

Dr. Armelle Ringuede
IRCP, Présidente du jury

Dr. Naoufal Bahlawane
LIST, Rapporteur

Dr. Jean-Luc Deschanvres
LMGP, Rapporteur

Dr. Danièle Blanc-Pelissier
INL, Examinatrice

Dr. Benoit Dubertret
LPEM, Examinateur

Dr. Frédérique Donsanti
IPVF-EDF, Directrice de thèse

Dr. Daniel Lincot
IPVF-CNRS, Co-directeur de thèse



Thèse de Doctorat
de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres (PSL)
Établissement : Chimie ParisTech

École doctorale : ED397 - Physique et Chimie des Matériaux

Laboratoire : Institut Photovoltaïque d'Ile-de-France (IPVF)

**Exploration de procédés tout-ALD via la synthèse
de couches minces à base de sulfures et d'oxydes
pour l'élaboration de cellules photovoltaïques de
type CIGS.**

PAR : **Harold Le Tulzo**

SOUTENUE LE : **25 Octobre 2018**

Sous la direction de **FRÉDÉRIQUE DONSANTI**

MEMBRES DU JURY:

Dr. Armelle Ringuede (IRCP)	Présidente
Dr. Naoufal Bahlawane (LIST)	Rapporteur
Dr. Jean-Luc Deschanvres (LMGP)	Rapporteur
Dr. Danièle Blanc-Pelissier (INL)	Examinatrice
Dr. Benoit Dubertret (LPEM)	Examineur
Dr. Frédérique Donsanti (IPVF, EDF)	Directrice de thèse
Dr. Daniel Lincot (IPVF, CNRS)	Co-directeur de thèse
Dr. Nathanaelle Schneider (IPVF, CNRS)	Encadrante de thèse
Dr. Arnaud Mantoux (SIMaP)	Invité
Dr. Tristan Carrere (ADEME)	Invité

Dédicaces à ma grand-mère Bernadette, l'humble sérénité et
à mon grand-père André, le prolifique jardinier.

Résumé

Ce projet de thèse a pour objectif d'utiliser les atouts du dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés (ALD) pour la synthèse de matériaux, en vue de leur utilisation dans les futures générations de cellules solaires en couches minces $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ (CIGS). Il vise particulièrement à explorer le concept de la cellule chalcogénure tout-ALD. Des matériaux binaires et ternaires, oxydes (i:ZnO, ZnO:Al) et sulfures (ZnS , In_2S_3 , Cu_xS et CuInS_2), ont été synthétisés, caractérisés et intégrés à l'architecture des cellules CIGS. Un rendement encourageant de 11,3 % a été démontré pour une cellule CIGS avec une face avant tout-ALD, d'empilement $\text{In}_2\text{S}_3/\text{i:ZnO}/\text{ZnO:Al}$ (vs 13 % pour l'empilement non ALD, composé de CdS). L'emploi d'outils de caractérisation *in situ* et *ex situ* a permis l'étude fine des mécanismes de croissance et le contrôle des propriétés de chaque matériau. L'implémentation d'une microbalance à quartz (QCM), pour réaliser le suivi des variations de masse lors de la croissance, s'est révélée essentielle pour, par exemple, mettre en évidence l'influence de l'ordre des pulses des réactifs gazeux sur la croissance et les propriétés du ZnO:Al. Le dopage en Al du ZnO a ainsi pu être contrôlé afin de minimiser la résistivité électrique de ce film. Lors des travaux de synthèse du CuInS_2 , la QCM a aussi mis en lumière les mécanismes d'échanges cationiques en phase gazeuse entre le précurseur de Cu et le substrat d' In_2S_3 . Une première cellule fonctionnelle tout-ALD, utilisant une couche ultramince de l'absorbeur CuInS_2 , a pu être élaborée et démontre la faisabilité de ce nouveau concept.

Abstract

The goal of this doctoral research project is to use the advantages of the ALD (Atomic Layer Deposition) technique for the synthesis of innovative materials to be used in the future generations of $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ (CIGS) thin film solar cells. One of the main focus is to explore the concept of the all-ALD chalcogenide solar cell. Binary and ternary materials, oxides (i:ZnO, ZnO:Al) and sulfides (ZnS , In_2S_3 , Cu_xS and CuInS_2), have been synthesized, characterized and integrated in the CIGS cell architecture. A promising efficiency of 11,3% has been demonstrated for a CIGS cell with all-ALD front layers, that consist of the stack $\text{In}_2\text{S}_3/\text{i:ZnO}/\text{ZnO:Al}$ (vs 13% for the non-ALD stack, composed of CdS). *In situ* and *ex situ* characterization tools have been essential in order to finely study the reaction mechanisms and to investigate properties of each material. A QCM (Quartz Crystal Microbalance) has particularly been implemented as a key equipment to monitor mass variations during the growth. For example, it has evidenced the impact of the precursor pulse order during the Al doping cycle on the growth and overall final properties of ZnO:Al. Thus, the Al doping level of ZnO has been controlled to minimize the electrical resistivity of this film. During the synthesis works of CuInS_2 , the QCM has also revealed gas-phase cation exchange mechanisms between the Cu precursor and the In_2S_3 substrate. A first working all-ALD solar cell, made of an ultrathin CuInS_2 film absorber, has been synthesized, that demonstrates the feasibility of this new concept.

Remerciements

Ce projet s'inscrit dans le champ thématique "Production durable et énergies renouvelables" de l'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) et plus particulièrement dans l'axe "Production, gestion et stockage de vecteurs énergétiques issus de sources renouvelables". L'ADEME est un établissement public à caractère industriel et commercial (EPIC), qui participe à la mise en œuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable. Le projet de thèse a été cofinancé par EDF et s'est déroulé successivement à l'Institut de Recherche et Développement de l'Énergie Photovoltaïque (IRDEP) basé sur le site d'EDF R&D de Chatou puis à l'Institut Photovoltaïque d'Ile-de-France (IPVF).

Un manuscrit de thèse ne saurait exister sans ses fameux "Remerciements". Il s'agira sûrement des pages les plus lues de cet ouvrage dans lequel j'ai mis tant d'énergie, alors il serait tentant d'y inclure quelques résultats... Rassurez-vous, je me suis retenu. La thèse est une fabuleuse aventure qui met le corps et l'esprit à rude épreuve. Je vais ainsi, ne voulant pas être ingrat, remercier tout d'abord mon corps qui a résisté à la pression, au manque de sommeil et même aux sandwiches du CROUS! Maintenant soyons sérieux...

Ma candidature pour ce sujet de thèse est née de ma rencontre avec Daniel Lincot au Parc Floral de Vincennes, le 7 février 2015. Il donnait ce jour là une passionnante conférence sur le thème des cellules photovoltaïques, dans le cadre du village de la chimie. Cet évènement décisif constitue mon point d'entrée à l'IRDEP car lors de notre discussion, il m'a recommandé de prendre contact avec Frédérique Donsanti, alors en recherche d'un doctorant. Tous les deux sont ensuite devenus, à tour de rôle, mes directeurs de thèse. Je les remercie vivement pour la confiance qu'ils m'ont accordée et leur incitation à donner le meilleur de moi-même. Je suis particulièrement reconnaissant envers Frédérique pour ses encouragements lors des derniers mois de thèse, qui m'ont beaucoup aidés à finaliser mon manuscrit, préparer mes oraux de conférence et ma soutenance. Pour compléter ce duo de choc, j'ai eu la chance d'être aussi encadré par Nathanaelle Schneider, chargé de recherche CNRS. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir initié à cette merveilleuse méthode de dépôt qu'est l'ALD et pour le temps incommensurable qu'elle m'a consacré pour m'aider dans ce projet.

J'exprime maintenant mes sincères remerciements aux entités qui m'ont financé et accueilli dans leur locaux. Tout d'abord, je salue mon employeur, l'ADEME, représenté par Tristan Carrere. Je tiens à le remercier particulièrement pour sa bienveillance, ses encouragements et ses conseils pour mon avenir professionnel. Deuxième

mement, je remercie EDF, représenté par Matthieu Versavel et Jean-Christophe Gault, à la fois pour avoir cofinancé ma thèse et pour m'avoir permis de travailler dans d'excellentes conditions à l'IRDEP. Enfin, je remercie l'IPVF et je souhaite à cette structure la plus grande réussite pour son projet 30-30-30.

Il est maintenant temps de remercier mon jury de thèse. Premièrement, je remercie Naoufal Bahlawane (LIST) et Jean-Luc Deschanvres (LMGP) d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie aussi les autres membres du jury dont Danièle Blanc-Pelissier (INL), Armelle Ringuede (IRCP), Benoît Dubertret (ESPCI) et Arnaud Mantoux (SIMaP).

La liste des personnes ayant contribué à ce projet de thèse est longue et je vais tenter d'en dresser une liste exhaustive.

Pour réaliser mes échantillons, j'ai eu la chance de recevoir de l'aide de Frédérique (CIGS), Aurélien (recuit), Thibaud (CdS et décapage), Samuel et Damien (couche fenêtre par PVD). Je les remercie vivement pour le temps qu'ils m'ont consacré. Merci aussi à Romain et Jessica de m'avoir respectivement initié aux méthodes de diffraction des rayons X et au microscope électronique à balayage, ainsi que de m'avoir accordé leur confiance en me nommant assistant sur ces deux instruments complexes. Merci à Anaïs Loubat, post-doctorante IPVF, pour avoir réalisé des mesures d'ellipsométrie au laboratoire de l'ILV (Institut Lavoisier de Versailles). Merci aussi à Bertrand pour m'avoir mis en relation avec Gilles Patriarche du C2N (Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies), grâce à qui j'ai pu obtenir des images au microscope électronique à transmission de quelques uns de mes films de ZnO:Al. Un grand merci à Mireille pour tout le support administratif, Sophie pour être si souvent restée s'assurer que je sortais bel et bien en bon état du laboratoire, Matteo pour les discussions scientifiques, Cathy pour m'avoir si bien formé en début de thèse et Philippe pour les conseils Latex. Plus globalement, je remercie tous mes collègues d'EDF, de l'IPVF ou autres avec qui j'ai pu interagir durant ces trois années.

Mention spéciale à mes collègues de footing que je remercie pour l'évasion méridienne : Nicolas, Solange, Fabien Mollica, Louis, Fabien Lafond, Adrien et Olivier.

Big up à mes voisins de bureau de l'IPVF : Romaric pour être resté avec moi durant cette folle soirée d'impression de thèse, Olivier pour son intarissable bonne humeur et nos "Scrabble" au tableau, Rafaël, Baljeet et Jonathan pour toutes les conversations scientifiques et celles plus philosophiques, Zung Eun pour son grain de folie, Dhanushika pour les conversations mode et sa douceur, Charlène "pouloulou" et Cécile pour les discussions sur la vie.

Spéciale dédicace à Fabien Lafond, Linda alias brebis et Louis mes voisins de bureau de Chatou avec qui les journées étaient toutes "comme un lundi", ce qui nous poussait à "always look on the bright side of life". Bon courage à tous les doctorants de l'IPVF, ceux déjà cités et Margot, Arpit, Sophie, Paul-Alexis, Anatole, ou ceux qui, comme moi, voient leurs jours en tant qu'étudiant comptés. Je pense notamment à Rafaël puis à Valentin et Mishaël, mes amis d'un séjour à Berlin dont le souvenir reste mémorable.

Qu'aurait été cette thèse sans la complicité de mes amis parisiens et bretons ? Bien morne sans doute. Vous avez su raviver en moi la joie, même dans les moments de doutes et d'abattements. Merci à vous tous de m'avoir extirpé de mon sujet de thèse et de m'avoir, parfois, poussé à prendre l'air pour profiter de Paris ou d'ailleurs : Bastien, Caroline, Chloë, Clara, Cyril, Elen, Flore, Florian, Gaëlle, Guillaume, James, Jean-Bertrand, Jean-Claude, Julien, Hélène, Léa, Leah, Léo, Luc, Lucas F., Lucas M., Manon, Marie, Mayalan, Michele, Raphaël, Rémy, Robin, Ronan, Sylvain, Tàï, Thibault, Timothée et Victor. Votre amitié est un des biens les plus précieux que je possède.

Parmi eux, je remercie particulièrement ceux qui ont eu le courage de relire des passages plus ou moins conséquents de ce volumineux ouvrage, soit Guillaume, Ronan, Lucas M., Louise, Linda, Olivier, Marie et Cyril.

Ces remerciements touchent à leur fin. Il est maintenant temps de passer à ma famille : mes oncles et tantes, mes grand-parents, mes soeurs et mes parents. Je vous remercie tous infiniment, pour m'avoir permis de faire ces si longues études aboutissant à ce titre de docteur, pour vos encouragements, pour votre soutien indéfectible et pour votre amour sans faille.

Excité, à l'idée de clore le dernier "chapitre" de ce manuscrit, je tiens à dédier ces derniers mots à une fabuleuse personne. Pour ton soutien, ton amour et pour avoir illuminé mon existence depuis notre rencontre féérique, je te remercie du fond du coeur Louise.

Table des matières

Introduction générale	11
Glossaire	15
1 Introduction de l'étude	17
1.1 Les cellules photovoltaïques	17
1.1.1 Bref historique, de l'aventure dans les étoiles à une installation plus terre à terre	17
1.1.2 Compétitivité de la technologie photovoltaïque	18
1.1.3 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	19
1.1.4 Limites théoriques du rendement de conversion	22
1.1.5 Les différentes technologies : de la recherche au marché	22
1.2 Les cellules solaires CIGS	24
1.2.1 Introduction	24
1.2.2 Architecture d'une cellule CIGS standard	25
1.2.3 Physique de la cellule CIGS	29
1.2.4 Architectures alternatives aux meilleurs rendements	30
1.2.5 Techniques de dépôt	31
1.3 La synthèse de couches minces par Atomic Layer Deposition	32
1.3.1 L'ALD, comment ça fonctionne ?	32
1.3.2 Du laboratoire à l'industrie	45
1.3.3 La place de l'ALD dans l'industrie photovoltaïque, potentialités actuelles et futures	48
1.4 Vers une cellule chalcogénure "tout-ALD"	51
1.4.1 Intérêt de la cellule chalcogénure "tout-ALD"	51
1.4.2 Démarche du projet	55
1.5 Dispositifs expérimentaux utilisés	56
1.5.1 Introduction	56
1.5.2 Réacteur ALD - ASM Microchemistry F-120	56
1.5.3 Réacteur ALD - Beneq TFS-200	57
1.5.4 Qualification de la microbalance à quartz (QCM)	61
2 Élaboration de la couche fenêtre	71
2.1 Introduction	71
2.2 Oxyde de zinc, ZnO ou i:ZnO	72
2.2.1 Propriétés du matériau	73
2.2.2 État de l'art de la synthèse par ALD	74
2.2.3 Conditions expérimentales	74

2.2.4	Influence de la température de croissance - détermination de la "fenêtre ALD"	75
2.2.5	Influence du nombre de cycles	77
2.2.6	Conclusion	79
2.3	Oxyde de zinc dopé aluminium, ZnO:Al	80
2.3.1	Propriétés du matériau	80
2.3.2	État de l'art	81
2.3.3	Conditions expérimentales	82
2.3.4	Variation du ratio T:D	84
2.3.5	Modification de la séquence d'incorporation	93
2.3.6	Conclusion	106
2.4	Optimisation du ZnO:Al dans l'empilement d'une cellule CIGS	107
2.4.1	Introduction	107
2.4.2	Variation de l'épaisseur du ZnO:Al	107
2.4.3	Variation du taux de dopage en Al dans la couche de ZnO:Al .	110
2.5	Conclusion	114
3	Élaboration de la couche tampon	116
3.1	Introduction	116
3.2	Sulfure d'indium, In ₂ S ₃	117
3.2.1	Propriétés du matériau	117
3.2.2	État de l'art des conditions de synthèse	119
3.2.3	Conditions expérimentales	121
3.2.4	Mise au point des conditions de transport du précurseur solide In(acac) ₃	122
3.2.5	Beneq TFS-200 : synthèse, mécanismes de croissance, caractérisations	125
3.2.6	Conclusion	146
3.3	Optimisation dans l'empilement d'une cellule CIGS	148
3.3.1	Introduction	148
3.3.2	Conditions expérimentales et Propriétés	148
3.3.3	Résultats cellules	151
3.3.4	Discussion	155
3.3.5	Conclusion	157
3.4	Conclusion	158
4	Élaboration de l'absorbeur	161
4.1	Introduction	161
4.2	Sulfure de cuivre, Cu _x S	161
4.2.1	Introduction	161
4.2.2	Propriétés du matériau	162
4.2.3	État de l'art des conditions de synthèse du Cu _x S	164
4.2.4	Conditions expérimentales	167
4.2.5	Optimisation du transport du précurseur solide Cu(acac) ₂ . .	168
4.2.6	Étude des mécanismes de croissance	174
4.2.7	Synthèse dans le réacteur Beneq TFS-200	179
4.2.8	Caractérisations des films de sulfure de cuivre	180
4.2.9	Conclusion	186
4.3	Disulfure de cuivre et d'indium, CuInS ₂	188

4.3.1	Introduction	188
4.3.2	Propriétés du matériau	189
4.3.3	État de l'art des conditions de synthèse	190
4.3.4	Conditions expérimentales	192
4.3.5	Synthèse et caractérisations	194
4.3.6	Étude des mécanismes de croissance $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_x\text{S}$	208
4.3.7	Conclusion de la partie CIS	230
4.4	Premières cellules "tout-ALD"	231
4.4.1	Introduction	231
4.4.2	Conditions expérimentales	232
4.4.3	Impact du recuit sur les propriétés du CIS	233
4.4.4	Résultats cellules "tout-ALD"	240
4.4.5	Conclusion	243
4.5	Conclusion	244
	Conclusion générale et perspectives	248
	Annexes	251
	A Outils analytiques	252
	B Homogénéité du ZnO:Al	263
	C Synthèse du sulfure d'indium (In_2S_3) dans le réacteur ASM F-120	264
	D Synthèse du sulfure de zinc (ZnS)	267
	E Propriétés des précurseurs de cuivre utilisés pour la synthèse ALD du sulfure de cuivre (Cu_xS)	273
	F Synthèse du Cu_xS dans le réacteur ASM F-120	276
	G Durées des cycles mesurées avec la microbalance à quartz	281
	H Diagramme de phase	283
	I Synthèse du disulfure de cuivre et d'indium (CuInS_2) dans le réacteur ASM F-120	284

Introduction générale

Le mercredi 1^{er} août 2018, l'Humanité a déjà consommé la totalité des ressources que la Terre peut renouveler en un an [1]. Ces ressources incluent les combustibles fossiles (charbon, gaz, pétrole), que nous brûlons, entre autres, pour nous chauffer, nous déplacer et pour alimenter nos appareils électriques. Leur consommation tend même à s'accroître puisque les besoins en électricité, par exemple, augmente avec l'émergence du tout-numérique, des objets connectés (IoT) et de la mobilité électrique. Leur utilisation massive contribue pourtant à la raréfaction des ressources et génère l'émission d'une grande quantité de gaz à effet de serre, à l'origine du changement climatique. La prise de conscience de l'évolution nécessaire de nos modes de vie pour protéger notre environnement est maintenant réelle. Les ratifications du protocole de Kyoto et de l'accord de Paris (COP21) engagent les politiques publiques à l'action. Aussi motivé par des raisons économiques et géopolitiques, l'emploi de sources d'énergie renouvelables (abrégées en EnR) s'intensifie. De nouvelles technologies sont alors développées pour les exploiter. C'est le cas des modules photovoltaïques (PV) qui utilisent l'énergie solaire. Via l'effet photovoltaïque, ils convertissent directement le rayonnement solaire en un courant électrique.

L'installation des modules PV à l'échelle mondiale est massive (402 GW fin 2017 [2]) et s'accompagne d'une décroissance continue des coûts (LCOE (*Levelized Cost of Energy*) d'environ [39 ; 65] €/MWh [3]. La France est au 8^{ème} rang des pays ayant la plus forte capacité PV avec 7,6 GW [4], ce qui lui permet de couvrir 2 % de ses besoins en électricité [4]. Elle s'engage aujourd'hui sur des objectifs énergétiques ambitieux. En effet, elle vise à porter la part des EnR dans sa consommation brute d'énergie à 32 % en 2030 (vs 22 % en 2017) [5]. Pour y parvenir, elle s'est notamment fixée comme objectif d'installer entre 18,2 et 20,2 GW de capacité solaire d'ici à 2023 [5]. A plus long terme, la quantité de modules PV raccordés au réseau devrait aussi augmenter, par exemple grâce au plan solaire de EDF, dont l'ambition est le déploiement de 30 GW de modules PV d'ici 2035. La France peut s'appuyer sur une bonne acceptabilité de cette technologie par la population. D'après une récente étude d'opinions, les français sont en effet favorables à 75 % à la production d'énergie PV et 88 % aimeraient auto-consommer leur énergie [6].

Plusieurs verrous technologiques accompagnent cependant le développement du solaire photovoltaïque. Ils sont relatifs au réseau électrique, au stockage et au rendement énergétique. Premièrement, le réseau électrique doit être adapté au raccordement à une multitude de petites centrales produisant une énergie intermittente. Pour satisfaire cette exigence, le concept des « smart grids » se développe : réseau décentralisé, résilient, capable de transférer l'électricité entre producteur et consommateur dans des nœuds de différentes échelles (de locale à continentale). Deuxièmement, la

nécessité d'installer des systèmes de stockage énergétique découle d'une transition entre une production stable et continue d'électricité (centrales thermiques) vers une production intermittente (solaire PV, éolien). Ils sont notamment requis pour dépasser le seuil de pénétration des EnR, soit la proportion d'électricité produite à partir de EnR intermittentes, actuellement proche de 30 %. Ainsi, nombreuses sont les solutions techniques en cours de développement [7]. Troisièmement, il est aussi essentiel de maintenir l'effort sur l'amélioration du rendement de conversion énergétique, car il contribue à la baisse des coûts (en €/Wc). Cela passe par la maximisation de la conversion photovoltaïque en parallèle de la minimisation des pertes optiques et électriques. En outre, le développement de nouvelles applications solaires comme celles intégrées aux bâtiments (BIPV pour *Building Integrated Photovoltaic*), aux véhicules ou celles dédiées aux produits électroniques connectés nécessitent la fabrication de modules PV adaptés. Ceux-ci doivent, par exemple, être légers, flexibles, esthétiques (couleur uniforme), de grande taille et avoir une bonne performance dans des conditions de faible luminosité.

Parmi les technologies PV, la cellule à couches minces basée sur l'absorbeur Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGS) est une alternative à la technologie prépondérante basée sur du silicium cristallin, qui réunit les caractéristiques pour répondre à ces nouveaux besoins. Il s'agit d'une hétérostructure constituée d'un empilement de couches minces ([10; 2000] nm) qui a un rendement de conversion (η) maximal de 22,9 % sur de petites surfaces [8] et de 18,7 % sur une surface compatible avec la production de modules [9]. L'amélioration de cette technologie passe par l'optimisation de chacune des couches constituant le dispositif PV et de leurs interfaces. D'après la recherche active sur ces problématiques, il apparaît alors fondamental de contrôler précisément l'épaisseur et la composition des matériaux. Le dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés (abrégé par l'anglicisme *Atomic Layer Deposition* (ALD)), basé sur des réactions chimiques de surfaces auto-limitantes, est une technique de choix pour répondre à ces besoins [10]. Cette méthode de dépôt de couches minces, sous vide, est déjà largement implantée dans le domaine de la microélectronique. On la retrouve également dans le domaine du photovoltaïque, sur les lignes de production des cellules en silicium cristallin. Son inconvénient principal est la faible vitesse de dépôt, qui limite généralement l'épaisseur des matériaux à quelques dizaines de nanomètres. L'utilisation de l'ALD concerne ainsi principalement le dépôt de la couche tampon dans les cellules CIGS [11][12]. Les dépôts de la couche fenêtre et de l'absorbeur par ALD ont aussi déjà été envisagés [12][13], mais ils nécessitent des temps de dépôt longs et l'absorbeur doit être affiné. De plus, les couches n'ont jamais été combinées dans un même réacteur. Ce travail de thèse vise alors à prouver que l'ALD peut être utilisé pour synthétiser les trois couches supérieures des cellules solaires CIGS : absorbeur, couche tampon et couche fenêtre, et en les combinant pour créer une cellule fonctionnelle prouvant ce concept. Nos travaux de synthèse ont principalement été effectués dans un réacteur pré-industriel ayant une chambre de réaction de taille $15,6 \text{ cm} \times 15,6 \text{ cm}^2$ de type Beneq TFS-200. Grâce à ses caractéristiques, l'ALD pourrait en effet devenir l'unique technique de dépôt des couches supérieures des cellules CIGS. Si on s'oriente vers un objectif plus lointain, dépassant le cadre de cette thèse, ce choix permettrait de répondre aux futurs enjeux suivants :

1. simplification du procédé de synthèse par l'utilisation d'une seule technique

permettant le dépôt de toutes les couches.

2. dépôt sur un substrat flexible et sensible nécessitant une compatibilité avec un procédé roll-to-roll et des conditions douces en température.
3. réduction du coût de la cellule, par économie de matière en affinant l'absorbeur.

En parallèle de la synthèse de matériaux et de la conception de cellules solaires, cette thèse vise également à améliorer la compréhension des mécanismes de croissance lors d'un dépôt par ALD. La croissance des matériaux et les mécanismes d'échange potentiels entre espèces sous forme gazeuse et les substrats sont ainsi finement étudiés. Ainsi, globalement, l'optimisation de la technologie PV CIGS donne l'opportunité d'améliorer les connaissances sur l'ALD.

La thèse s'articule autour de quatre chapitres. Le premier est consacré à l'introduction du contexte de la thèse. Les cellules solaires photovoltaïques et plus spécifiquement celles à base d'un absorbeur composé de l'alliage CIGS sont présentées. Ensuite, les principes de l'ALD et son utilité dans le domaine du photovoltaïque sont introduits. Une discussion sur l'intérêt du sujet de thèse est alors engagé au regard des enjeux de la technologie CIGS et des capacités de l'ALD. Pour compléter ce premier chapitre, les équipements spécifiques à ce projet (réacteurs ALD et microbalance à quartz) sont décrits.

Les trois chapitres suivants sont consacrés aux résultats expérimentaux. A chaque chapitre correspond une des couches de la cellule CIGS "tout-ALD" et les matériaux associés. Une présentation générale du matériau et un état de l'art de ses conditions de synthèse par ALD précède toujours nos conditions expérimentales et résultats. A chaque fin de chapitre, une partie présente et discute de l'utilisation des couches ALD, intégrées à l'empilement des dispositifs PV.

Le deuxième chapitre présente les études matériaux et cellules de la couche fenêtre. Celle-ci est constituée d'un empilement composé d'une couche d'oxyde de zinc intrinsèque (i:ZnO) et d'une couche d'oxyde de zinc dopée avec de l'aluminium (ZnO:Al). Plusieurs paramètres de dépôt ont été variés et les propriétés des matériaux obtenues sont comparées. L'objectif a été l'optimisation des propriétés des couches pour l'élaboration de cellules solaires. D'un point de vue mécanistique, l'importance de la séquence d'incorporation en aluminium, lors du dépôt par ALD pour le dopage du ZnO, est notamment mis en évidence.

Le troisième chapitre concerne le sulfure d'indium (In_2S_3), utilisé comme couche tampon dans nos cellules en remplacement du CdS. Son dépôt par ALD a aussi été essentiel en prévision de la réalisation du ternaire CuInS_2 (CIS). L'optimisation du procédé de synthèse dans le réacteur Beneq TFS-200 et les propriétés du matériaux sont présentés. L'influence de l'épaisseur de la couche tampon et des conditions de dépôt de la couche fenêtre sur les caractéristiques des cellules sont étudiées et discutées.

Le chapitre quatre porte sur la réalisation de l'absorbeur. Il s'articule en trois parties. La première concerne le sulfure de cuivre (Cu_xS), dont le dépôt ALD doit être combiné avec celui de l' In_2S_3 pour synthétiser le ternaire CuInS_2 (CIS). Son

dépôt a nécessité une optimisation poussée du procédé pour le transport du précurseur de Cu, qui est détaillée dans cette partie. L'étude matériau vise à distinguer lesquelles des cinq phases du Cu_xS sont en présence et compare les propriétés des films synthétisés dans le réacteur Beneq TFS-200 avec celles des films synthétisés dans un autre réacteur (ASM F-120). La deuxième partie concerne le dépôt du CIS dans le réacteur Beneq TFS-200. Les films synthétisés sont caractérisés en tout point de la chambre de réaction. L'influence de certains paramètres, tels que le ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}]$ (nombre de cycle de l' In_2S_3 sur nombre de cycle du Cu_xS) et la température de dépôt, est étudiée. Cette partie se focalise aussi sur les mécanismes réactionnels entre les précurseurs $\text{In}(\text{acac})_3\text{-Cu}(\text{acac})_2\text{-H}_2\text{S}$ et les substrats $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_x\text{S}$. Nous mettons particulièrement en évidence le mécanisme d'échange entre le précurseur de cuivre et le film d' In_2S_3 . La troisième partie de ce chapitre conclut ce travail de thèse, par la présentation des toutes premières cellules tout-ALD de type CIGS.

Neufs annexes s'ajoutent à ce manuscrit. Elles présentent notamment l'ensemble des outils analytiques utilisés, la synthèse du sulfure de zinc par ALD (ZnS) et la synthèse des matériaux dans le réacteur ASM F-120 (In_2S_3 , Cu_xS et CuInS_2).

Glossaire

μ	Mobilité électronique (en $\text{cm}^2/(\text{V.s})$)
ν	Rendement de conversion quantique (en %)
ρ	Résistivité électrique (en $\Omega.\text{cm}$)
acac	Ligand organométallique "acétylacétonate"
ALD	Atomic Layer Deposition, dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés
ALE	Atomic Layer Etching, gravure de couches atomiques
ATG	Analyse Thermogravimétrique
BIPV	Building Integrated Photovoltaic, applications intégrées au bâtiment
BSE	Back-Scattered Electrons, électrons rétrodiffusés
EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, analyse dispersive en énergie
EQE	External Quantum Efficiency, efficacité quantique
ETA	Extremely Thin Absorber, cellule solaire possédant un absorbeur ultrafin
FESEM	Field Effect Scanning Electron Microscopy, microscope électronique à balayage à effet de champ
FF	Field Factor, facteur de forme
GIXRD	Grazing Incidence X-ray Diffraction, diffraction des rayons X par incidence rasante
GPC	Growth Per Cycle, croissance par cycle (en $\text{Å}/\text{cycle}$)
J_{sc}	Densité de courant de court-circuit (en mA/cm^2)
LCOE	Levelized Cost of Energy, coûts actualisés de l'énergie
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MEBT	Microscope Électronique à Balayage en Transmission (STEM pour Scanning Transmission Electron Microscopy)
MET	Microscope Électronique à Transmission
MOCVD	Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, dépôt chimique en phase vapeur avec des précurseurs organométalliques
MGPC	Mass Gain Per Cycle, gain de masse par cycle (en $\text{ng}/\text{cm}^2/\text{cycle}$)
N	Concentration en porteurs libres (en cm^{-3})

OTC	Oxyde Transparent Conducteur (TCO pour Transparent Conductive Oxide)
PEALD	Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition, dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés assisté par plasma
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Layer Deposition, dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
$P_{vap\ sat}$	Pression de vapeur saturante (en Torr ou mbar)
PV	Photovoltaïque
PVD	Physical Vapor Deposition, pulvérisation cathodique
QCM	Quartz Crystal Microbalance, microbalance à quartz
QMS	Quadrupole Mass Spectrometer, spectromètre de masse quadripolaire
SALD	Spatial Atomic Layer Deposition, dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés spatialement
SAM	Self-Assembled Monolayers, monocouches auto-assemblées
T_{dep}	Température de dépôt, la température à laquelle sont chauffés les substrats positionnés dans la chambre de réaction
T_{source}	Température de la source solide contenant un précurseur solide
V_{oc}	Tension en circuit ouvert (en V)
Verre boro	Verre borosilicaté
Verre sodo	Verre sodocalcique
XAS	X-Ray Absorption Spectroscopy, spectroscopie d'absorption des rayons X
XPS	X-Ray Photoelectron Spectrometry, spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X
XRD	X-Ray Diffraction, diffraction des rayons X, utilisée pour faire référence à la mesure en configuration Bragg-Brentano
XRF	X-Ray Fluorescence, fluorescence des rayons X
XRR	X-Ray Reflectivity, réflectométrie des rayons X

Chapitre 1

Introduction de l'étude

1.1 Les cellules photovoltaïques

1.1.1 Bref historique, de l'aventure dans les étoiles à une installation plus terre à terre

En 1839, Edmond Becquerel publiait son *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires* et exposait les fondements de l'effet photovoltaïque (PV), défini aujourd'hui comme la conversion du rayonnement solaire en énergie électrique [14]. Difficile pour lui d'imaginer que son invention allait permettre, entre autres, la conquête spatiale. La fabrication de modules PV, combinant plusieurs cellules, a permis à l'homme d'alimenter ses satellites et vaisseaux spatiaux par la seule source d'énergie disponible dans l'espace, le Soleil. En pleine guerre froide, *Vanguard*, le premier satellite alimenté par l'énergie PV était mis sur orbite par les américains. Nombreux sont ceux qui ont suivi, et aujourd'hui, l'énergie PV alimente le plus grand vaisseau terrien, la station spatiale internationale. Celle-ci est alimentée par 8 panneaux solaires bifaciaux, mesurant 34 m × 12 m, constitués au total par 262 400 cellules solaires et délivrant une puissance comprise entre 84 et 120 kW.

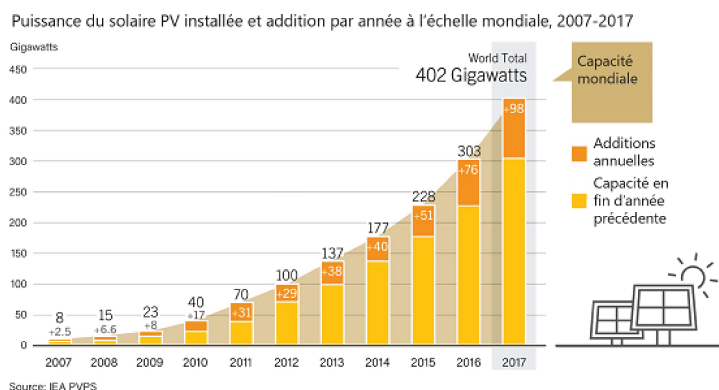


FIGURE 1.1 – Puissance des installations solaire photovoltaïque et addition par année à l'échelle mondiale, de 2007 à 2017 [2].

Entre temps, l'industrie s'est appropriée cette technologie, elle l'a adapté pour des applications terrestres et l'a rendu plus performante et abordable. Depuis quelques

années, son essor est fulgurant. En 2017, la puissance des installations mondiales s'élève à 402 GW, c'est quatre fois plus qu'il y a cinq ans [2] (voir Figure 1.1). Aujourd'hui, la Chine représente le plus gros marché pour le PV puisque 53 GW de modules PV ont été installés dans ce pays en 2017, ce qui porte à 131 GW sa capacité totale installée. La France est au 8^{ème} rang des pays ayant la plus forte capacité PV avec 7,6 GW [4], ce qui lui permet de couvrir 2 % de ses besoins en électricité [4]. L'accélération des installations a principalement été motivée par une baisse des dépenses d'investissements.

1.1.2 Compétitivité de la technologie photovoltaïque

En 2018, le prix moyen des modules PV s'élève à 0,34 €/Wc [15]. C'est l'énergie renouvelable dont les prix ont le plus chuté, avec une diminution du coût du module de 81 % entre 2009 et 2017, grâce notamment aux économies d'échelle [16].

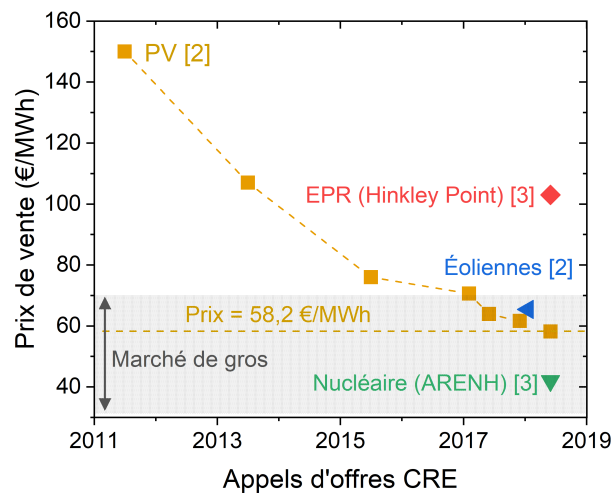


FIGURE 1.2 – Prix de rachat de l'électricité en fonction de la technologie utilisée et évolution du prix pour le PV, en France. CRE = Commission de Régulation de l'Énergie.

La Figure 1.2 présente l'évolution du prix de vente, accordé suite aux appels d'offres CRE (Commission de Régulation de l'Énergie), de l'électricité générée dans des centrales PV de grande puissance (5-30 MW), installées au sol et en France. Ce prix a nettement diminué en 7 ans, passant de 150 €/MWh à 58,2 €/MWh, ce qui est notamment dû à la baisse importante du prix des modules PV. Les mécanismes de soutien de l'État dont le tarif d'achat défini sur un grand nombre d'années ou le complément de rémunération (différence entre le prix de vente défini par le CRE et le prix du marché) encouragent aussi le développement de la filière en France. Il en résulte que cette énergie est maintenant financièrement compétitive avec l'électricité provenant du marché de gros européen (30-70 €/MWh) mais reste plus chère que l'électricité d'origine nucléaire produite par EDF et vendue sur le marché dans le cadre de l'ARENH (Accès Régulé à l'Electricité Nucléaire Historique). A titre de comparaison parmi les EnR, le prix de vente de l'électricité générée par des éoliennes s'élève à 65 €/MWh. Ces prix ne tiennent pas compte du coût non négligeable de l'adaptation du réseau électrique et des systèmes de stockage, qui seraient nécessaires pour faire face à l'intermittence de la production d'électricité par des centrales PV ou des éoliennes.

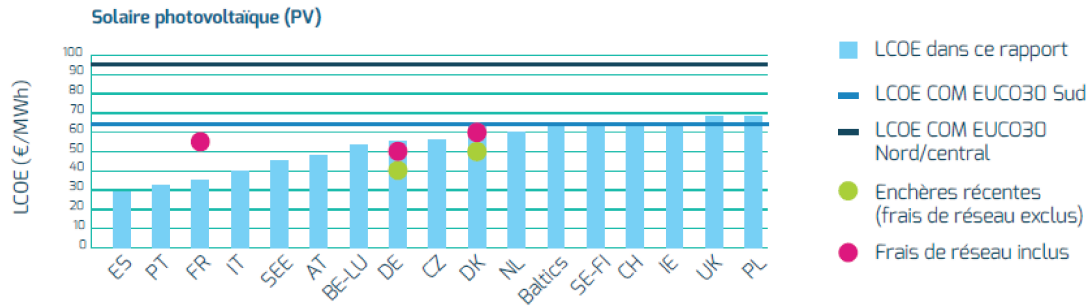


FIGURE 1.3 – Coûts actualisés de l’énergie (LCOE) du solaire PV par pays de l’Europe, estimés pour 2030, comparés aux hypothèses du scénario EUCO30 et aux résultats des derniers appels d’offres [17].

Le coût actualisé de l’électricité (LCOE = *Levelized Cost of Energy*) produite par les centrales PV installées dans le monde est estimé à [39 ; 65] €/MWh [3] et pour celles installées aux USA, à [43 ; 53] €/MWh [18]. Pour l’Europe, un récent rapport dresse une estimation du LCOE par pays en 2030 (voir Figure 1.3) [17]. Le LCOE des centrales PV installées en France s’élèverait environ à 34 €/MWh et à 55 €/MWh si on inclut les frais de réseau. Il serait alors inférieur aux coûts variables de production d’électricité des centrales fonctionnant à partir de ressources fossiles, qui s’élèvent à 55 €/MWh pour les centrales à charbon et à 65 €/MWh pour les centrales à gaz, et équivalent au LCOE des centrales nucléaires actuelles égal à 32-33 €/MWh (voir Tableau 1.1) [19]. Cependant, à l’inverse du PV, le coût de l’énergie nucléaire est à la hausse. En effet, l’électricité produite par les futures centrales d’Hinkley-Point au Royaume-Uni, par exemple, sera rémunérée au prix de 103 €/MWh (contrat à 92 £/MWh sur 32 ans, son LCOE n’est pas encore connu).

TABLE 1.1 – Coûts actualisés de l’énergie (LCOE) valables pour des installations en France, estimé pour 2030 pour le PV et actuel pour les autres énergies [17][19].

Énergie	PV	Charbon	Gaz	Parc nucléaire actuel
LCOE (€/MWh)	34 ¹	55	65	32-33

¹55 €/MWh en prenant en compte les frais de réseau

1.1.3 Fonctionnement d’une cellule photovoltaïque

Dans une cellule PV, l’absorption d’un flux de photons génère une différence de potentiel et une densité de courant de porteurs de charge photo-générés. Le courant produit, fluctue sur une journée car il dépend de l’intensité du rayonnement incident. L’énergie PV est donc pour cette raison intermittente, au contraire des sources d’énergie stables que sont les centrales thermiques.

Dans cette partie, nous discutons brièvement du fonctionnement des cellules photovoltaïques, de comment les caractériser et de leur limite de fonctionnement.

1.1.3.1 Modèle équivalent électrique

Le fonctionnement d'une cellule PV peut être décrit par un modèle électrique simple : une diode idéale connectée en parallèle avec une source de courant (voir Figure 1.4). Dans ce cas, la densité de courant circulant dans la cellule PV éclairée s'exprime par la relation suivante :

$$J(V) = J_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right) - J_{ph}(V) = J_{diode}(V) - J_{ph}(V) \quad (1.1)$$

avec J_0 la densité de saturation, q la charge élémentaire, V la tension mesurée aux bornes de la cellule, n le facteur d'idéalité de la diode, k la constante de Boltzmann et J_{ph} la densité de courant photo-générée. Le premier terme, simplifié par J_{diode} correspond au courant circulant dans la cellule non éclairée.

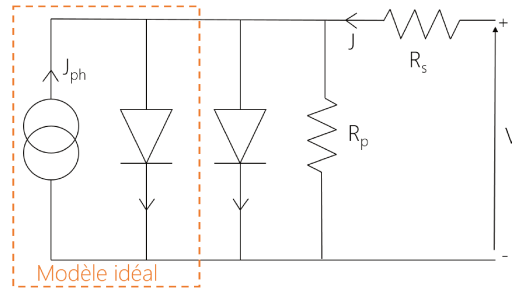


FIGURE 1.4 – Modèle électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle à deux diodes. Les composants du modèle idéal sont encadrés [20].

En réalité, la tension et la densité de courant n'atteignent jamais leurs valeurs idéales car d'autres phénomènes sont à prendre en compte. Certains porteurs de charge photo-générés ne sont pas extraits de la cellule car ils se recombinent soit par un mécanisme radiatif, soit par des mécanismes non radiatifs (Shockley-Read-Hall, Auger) [21]. Il est ainsi nécessaire de réaliser un schéma électrique avec plusieurs diodes pour modéliser chacune de ces contributions, mais en général, on le représente avec deux diodes. De plus, des résistances parasites sont à prendre en compte et à représenter :

- la résistance série (R_s) est liée aux pertes ohmiques aux interfaces ou au sein des couches de l'empilement des cellules.
- la résistance parallèle (R_p) est liée aux courts-circuits dans le dispositif.

Le fonctionnement réel de la cellule est alors modélisé par le circuit équivalent représenté sur la Figure 1.4. La superposition des densités de courants donnent la relation suivante [20]:

$$J(V) = J_{01} \left[\exp\left(\frac{q(V - JR_s)}{n_1 kT}\right) - 1 \right] + J_{02} \left[\exp\left(\frac{q(V - JR_s)}{n_2 kT}\right) - 1 \right] + \frac{V - JR_s}{R_p} - J_{ph} \quad (1.2)$$

avec n_1 et n_2 les deux facteurs d'idéalité des diodes, J_{01} J_{02} les densités de courant de saturation des diodes.

1.1.3.2 Caractéristiques courant-tension et efficacité quantique externe (EQE)

Les performances opto-électroniques d'une cellule solaire se déterminent via la mesure de la densité de courant en fonction de la tension appliquée à ses bornes, à l'obscurité (ou "noir") ou sous illumination. La courbe $J=f(V)$ est représentée sur la Figure 1.5(a).

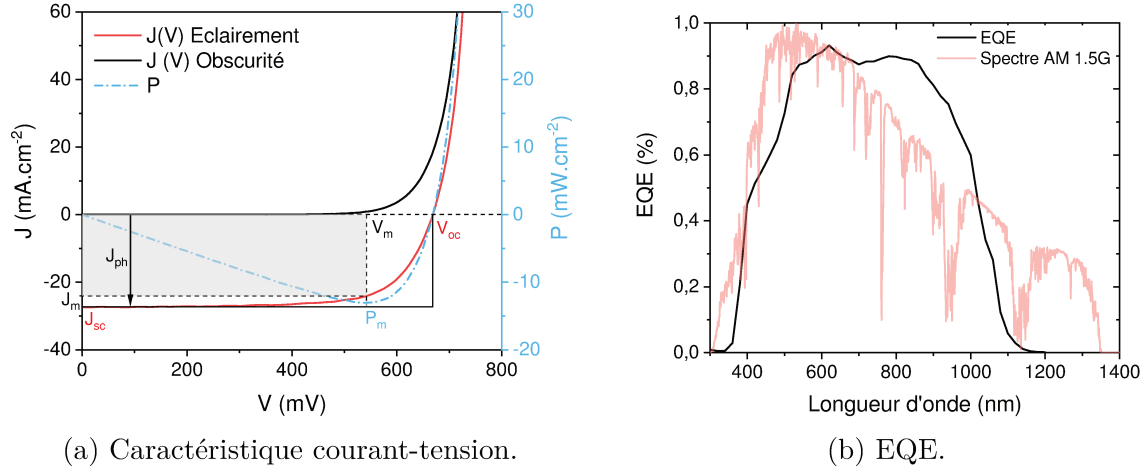


FIGURE 1.5 – Pour une cellule solaire de type CIGS : (a) Caractéristique courant-tension mesurée dans l'obscurité (en noir) et sous illumination (en rouge). La puissance proportionnelle à la tension est aussi représentée (en bleu). (b) Efficacité quantique externe et spectre AM 1.5G.

Celle-ci permet d'identifier les paramètres les plus importants définissant le comportement de la cellule :

- La densité du courant de court-circuit (J_{sc} en mA.cm⁻²), elle correspond à la densité de courant photo-générée pour $V = 0$ V.
- La tension en circuit ouvert (V_{oc} , en V ou mV), elle correspond à la tension générée dans la cellule illuminée quand aucune charge n'est collectée ($J = 0$ mA.cm⁻²), ce qui implique leur recombinaison. Elle est dépendante du photocourant et de la température car elle se calcule par l'équation suivante :

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1\right) \quad (1.3)$$

- la puissance maximale (P_m) produite par une cellule solaire avec ses paramètres de fonctionnement optimaux que sont la tension (V_m) et la densité de courant (J_m) maximales. Sa position sur la courbe $J(V)$ est appelée le "point de fonctionnement" de la cellule.
- le facteur de forme (FF pour *Fill Factor* en %), il correspond au rapport suivant :

$$FF = \frac{V_m \times J_m}{V_{oc} \times J_{sc}} = \frac{P_m}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (1.4)$$

- le rendement de conversion (η en %) est défini comme le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente

(P_i) :

$$\eta = \frac{V_m \times J_m}{P_i} = \frac{P_m}{P_i} \quad (1.5)$$

Il s'exprime par convention pour une cellule à température ambiante et soumis à un rayonnement AM 1.5G de puissance 1000 W.m^{-2} .

De plus, l'ajustement de la courbe $J(V)$ mesurée dans l'obscurité, par un logiciel comme « zweidiodenmodell » [22], peut permettre, entre autres, la détermination des valeurs des résistances série et parallèle.

Ces caractéristiques peuvent être influencées par un grand nombre de facteurs. Par exemple, le J_{sc} diminue avec les recombinaisons, l'absorption parasite, et la réflexion de la lumière incidente. Le V_{oc} peut diminuer à cause d'un mauvais alignement de bandes entre les couches de la cellule, d'une faible concentration en porteurs libres, de la température si elle est trop élevée car elle accentue le courant de fuite, et avec les recombinaisons liées à la présence de défauts et pièges électroniques [20].

L'efficacité quantique externe (EQE) se définit comme le rapport entre le nombre de charges collectées et le nombre de photons incidents pour une longueur d'onde donnée. Elle traduit la capacité de collecter un électron généré dans la cellule. La Figure 1.5(b) représente l'EQE d'une cellule solaire de type CIGS. Le spectre AM 1.5G est ajouté à titre indicatif. Il indique la densité de flux des photons atteignant la Terre avec un angle de $48,2^\circ$, en fonction de la longueur d'onde d'émission. La production énergétique d'une cellule solaire est d'autant plus importante qu'elle possède une efficacité quantique élevée dans les régions spectrales de forte densité de ce spectre AM 1.5G.

1.1.4 Limites théoriques du rendement de conversion

D'après la théorie de Shockley-Queisser [23], le rendement maximal d'une cellule solaire est limité à environ 33 % et dépend de la largeur de la bande interdite (ou gap) de son matériau absorbeur. Le gap optimal est idéalement direct et compris dans l'intervalle $[1,1 ; 1,6]$ eV [21]. La fabrication de cellules à multijonctions ou utilisant des nouveaux concepts (exemple : récupération de l'énergie de thermalisation, glissement spectral,...) permet de dépasser cette limite [24]. Le rendement théorique d'une cellule à deux jonctions est par exemple de 44 % [25].

La cellule solaire parfaite n'existe pas encore mais l'état de l'art des technologies actuelles montre que l'on s'en rapproche [26].

1.1.5 Les différentes technologies : de la recherche au marché

De la première cellule PV conçue dans les laboratoires de Bell dans les années 1950 [27] à aujourd'hui, la performance des cellules solaires a bien évolué comme l'illustre le graphique du NREL [28]. Grâce aux nombreuses recherches internationales, la technologie PV s'est étoffée de nouveaux matériaux et nouveaux concepts. Les technologies prépondérantes sont indiquées dans le Tableau 1.2, avec leurs rendements de conversion record (laboratoire (cellule) et industriel (module)). Récemment, les progrès les plus spectaculaires concernent la technologie à base de pérov-

kite (aujourd'hui à 23,3 % de rendement). La recherche sur le PV s'oriente désormais de plus en plus vers des cellules tandem, comme celles développées par Oxford PV pérovskite/Si dont le rendement atteint 27,3 % pour une surface de 1 cm² [29].

TABLE 1.2 – Les différentes technologies de cellules PV, leurs rendements de conversion record et les principaux acteurs industriels internationaux par filière [26].

Absorbeur	η_{cell}	η_{mod}	Principaux acteurs internationaux
mc-Si	26,7	24,4	JinkoSolar, Trina Solar, JA Solar, Canadian Solar, Harwha Q Cells, Sunpower
pc-Si	22,3	19,9	JinkoSolar, Trina Solar, JA Solar, Canadian Solar, Harwha Q Cells
GaAs	28,8	25,1	Hanergy (Alta Devices)
CIGS	22,9	19,2	Solar Frontier, Shanghai Electric (Manz AG), Shenhua Group (Manz AG), Hanergy (Solibro, MiaSolé), Ascent solar, CNBM (Avancis), Flisom, Midsummer
CdTe	22,1	18,6	First Solar
Pérovskite	23,3		Oxford PV
2 jonctions ¹	32,8		Oxford PV
3 jonctions ²	37,9	31,2	Sharp

mc-Si = silicium monocristallin ; pc-Si = silicium polycristallin ; ¹ = GaInP/c-Si ; ² = InGaP/GaAs/InGaAs

Les modules PV à base de silicium cristallin sont prépondérants sur le marché, avec une production avoisinante les 93 GW en 2017 (mono- et polycristallin) [15]. Les modules de la technologie à couches minces complète le marché mondiale (5 %) avec une production qui s'élève en 2017 à 4,5 GW. Il s'agit de modules en silicium amorphe dont la production s'amenuise, de modules à base de CdTe principalement fabriqués par l'entreprise américaine First Solar et de modules à base de Cu(In,Ga)(S,Se)₂ (alliage dont l'acronyme est CIGS) (voir Figure 1.6). La majorité des acteurs industriels de ces filières est aujourd'hui basée en Asie du sud-est (Chine, Taiwan). Certaines entreprises européennes (majoritairement allemandes) subsistent, notamment pour la production de modules CIGS, mais se sont récemment rapprochées d'entreprises chinoises soit par rachat, soit par partenariat : Avancis avec China National Building Material (CNBM), Manz AG avec Shanghai Electric et Shenhua Group, Solibro avec Hanergy (voir Tableau 1.2).

La présence de modules à couches minces sur le marché s'explique par certains de leurs avantages comparés aux modules fait de Si-cristallin. On peut notamment citer ceux de la technologie CIGS [15][30][31] :

- faible coefficient de perte de puissance en température, lui conférant un avantage pour une installation dans les déserts.
- plus grande tolérance aux effets d'ombrage.
- bonne performance dans des conditions de faible luminosité

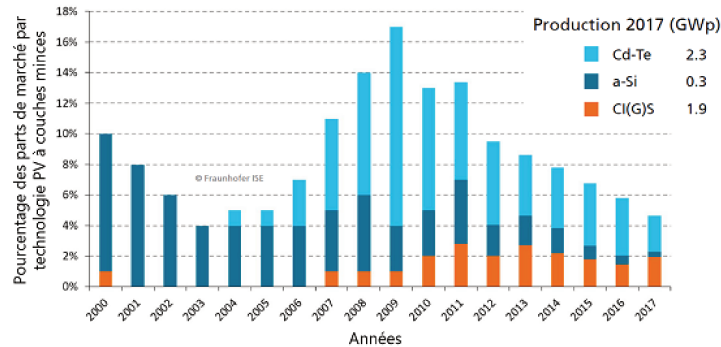


FIGURE 1.6 – Part de marché pour chaque technologie PV à couches minces et productions industrielles actuelles cumulées [15].

- court EPBT (acronyme de *Energy Payback Time*¹), soit 1,7 ans contre 3,3 ans pour les modules mc-Si installés en Allemagne (irradiance = 1000 kWh/m²/an) [15].
- dépôt possible sur des substrats fins et légers, en *roll-to-roll* et sur grandes surfaces (applications intégrés aux véhicules de transport, aux drones militaires...).
- apparence noir uniforme, ce qui en fait une solution adéquate aux applications intégrés dans le bâtiment (BIPV pour *Building Integrated Photovoltaic*).

Grâce à ces caractéristiques, les modules CIGS peuvent se positionner sur des marchés de niches : BIPV, applications intégrés aux véhicules de transport, applications aérospatiales, produits électroniques grands publics... L'inconvénient de ces modules restent leur taux de conversion moindre et leur coût de fabrication plus élevé (environ 0,8 €/Wc). Cependant, l'économie d'échelle future pourrait en faire une technologie beaucoup plus compétitive face aux modules en Si cristallin.

1.2 Les cellules solaires CIGS

1.2.1 Introduction

En 1975, le laboratoire Bell présentait les premières cellules p-CuInSe₂/n-CdS fonctionnelles [32], qui sont la base des cellules CIGS actuelles. Grâce à de nombreuses avancées au fil du temps [31][33], le rendement record de ce type de cellule, appelées CIGS, atteint aujourd'hui 22,9 % pour une surface de 0,1 cm² [8]. Après avoir discuté des avantages et inconvénients technologiques du module CIGS, nous allons maintenant nous focaliser sur ceux de la cellule CIGS. Son architecture standard et ses alternatives sont présentées dans les prochaines parties, ainsi que les défis liés à la cellule.

1. l'EPBT correspond au temps moyen nécessaire pour qu'un module solaire produise autant d'énergie qu'il en a fallu pour sa fabrication et son recyclage.

1.2.2 Architecture d'une cellule CIGS standard

Ce paragraphe présente l'architecture d'une cellule CIGS standard comme représentée sur la Figure 1.7. Cette architecture est la plus représentative de la technologie CIGS car communément utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie mais n'est pas figée. Elle est amenée à évoluer au gré des innovations et nouvelles découvertes visant en particulier l'augmentation du taux de conversion énergétique.

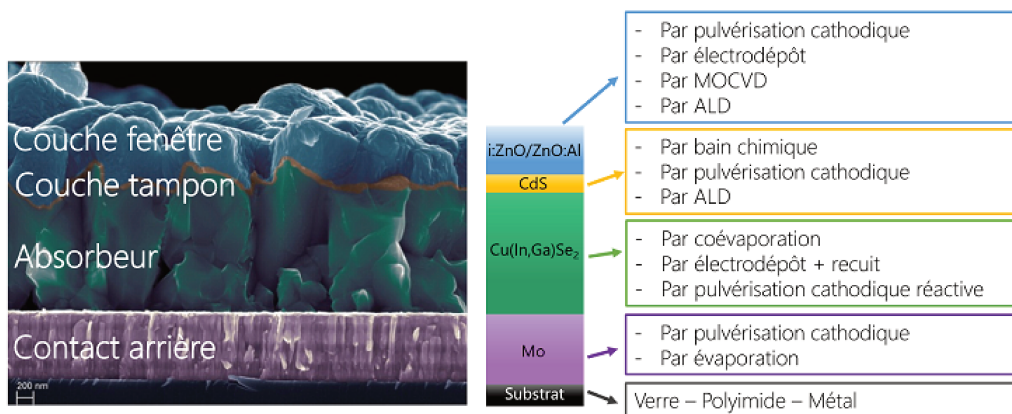


FIGURE 1.7 – Image MEB en coupe de l'architecture standard d'une cellule solaire CIGS [34]. Les techniques principalement utilisées pour le dépôt de chaque couche sont indiquées à côté du schéma de droite.

La fonction et les spécificités de chaque couche sont détaillées ci-dessous.

1.2.2.1 Substrats

Le substrat le plus communément utilisé pour la réalisation des cellules solaires CIGS est le verre sodocalcique (simplifié par "verre sodo"). Il est particulièrement adapté pour les raisons suivantes :

- son faible coût par rapport au coût total de fabrication (3 US \$/m² en 2015 pour un coût total de fabrication du module de 69 US \$/m² [35]).
- sa stabilité à haute température puisque sa transition vitreuse est à 550-600 °C. Il supporte ainsi les températures élevées nécessaires pour le dépôt du CIGS par coévaporation (450-500 °C).
- sa dilatation thermique de 9.10^{-6} K^{-1} qui s'adapte à celles des couches de Mo et de CIGS.
- sa composition chimique riche en Na. Il a été démontré que la diffusion du Na à haute température du verre sodo jusqu'à la couche de CIGS est bénéfique pour les propriétés du matériau et les performances de la cellule [36].

La recherche tend à développer le dépôt sur substrats flexibles [37] : notamment polyimide [38] et acier inoxydable [39], avec insertion de Na ou d'un alcalin plus lourd au cours d'une étape supplémentaire.

1.2.2.2 Contact arrière en Mo

Le contact arrière collecte les trous photo-générés dans l'absorbeur. Il consiste généralement en une couche de Mo, de 500 nm à 1 μm d'épaisseur, déposée par pulvérisation cathodique (*Magnetron Sputtering*), pour les raisons suivantes :

- la formation d'un contact ohmique peu résistif avec la couche de CIGS, via la formation d'une couche interfaciale de MoSe_2 [40].
- la bonne adhésion de la couche de CIGS sur le Mo [41].
- la faible diffusion du Mo dans le CIGS.
- la faible perméabilité au Na permettant sa diffusion du verre sodo au CIGS.

D'autres métaux ont été testés en remplacement du Mo. Les couches minces de W et de Ta démontrent une réactivité limitée avec le Se lors du dépôt du CIGS et permettent l'élaboration de cellules aux performances similaires à celles constituées de Mo [42].

Le remplacement du Mo par une couche transparente est aussi étudié afin de réaliser des cellules bifaciales [43].

1.2.2.3 Absorbeur CIGS

L'alliage quaternaire $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ (CIGS, CIGSe ou CIGSSe) est un semi-conducteur I-III-VI₂ de type p. Dans sa structure tétragonale chalcopyrite, les atomes d'In et Ga occupent les mêmes sites cristallographiques (voir Figure 1.8), à l'instar des atomes de S et de Se. Son rôle dans la cellule est d'absorber la lumière incidente pour générer des excitons. Le CIGS est particulièrement adapté pour ce rôle car il a un coefficient d'absorption élevé ($\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$) et un gap direct. Ainsi, une épaisseur de $2 \mu\text{m}$ suffit pour absorber la majeure partie des photons d'énergie supérieure à la largeur de sa bande interdite. Cette capacité explique en partie la dénomination "couche mince" de ce type de cellule, car en comparaison, les cellules à base de Si (gap indirect) nécessitent un absorbeur d'épaisseur presque cent fois supérieure ($180 \mu\text{m}$).

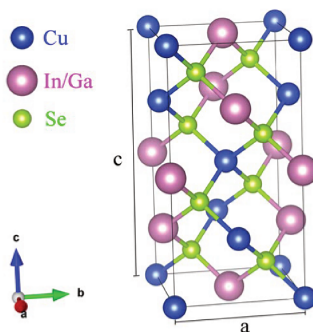


FIGURE 1.8 – Maille représentative de la structure cristalline tétragonale chalcopyrite du composé stœchiométrique $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. a et c sont les paramètres de maille [44].

L'alliage CIGS a aussi l'avantage d'avoir un gap modulable en fonction de sa composition : de 1,0 eV pour du CuInSe_2 à 2,4 eV pour du CuGaSe_2 [45], notamment par variation du taux $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ (GGI) mais aussi par variation du ratio $\text{S}/(\text{S}+\text{Se})$. Il peut ainsi être ajusté en fonction de la gamme spectrale dans laquelle il faut maximiser l'absorption, ce qui est par exemple utile pour la conception de cellules tandem. Les meilleurs cellules CIGS, en jonction simple, présentent un gap ajusté entre 1,10 et 1,25 eV [46].

La synthèse du CIGS est généralement réalisée sous vide par coévaporation [44][47] ou par pulvérisation cathodique + recuit [34]. L'alternative plus économique est de le synthétiser par électrodépôt + recuit [48]. La couche formée est typiquement polycristalline et présente de gros grains. Le taux GGI varie sur toute l'épaisseur afin de maximiser la génération de paires électron-trou et réduire les recombinaisons à l'interface CIGS/CdS [49]. L'incorporation d'alcalins (Na, K, Rb, Cs) à la couche de CIGS est prouvée comme étant bénéfique pour les performances des cellules [50]. Ce dopage extrinsèque peut être réalisé via un post-traitement si le substrat n'en contient pas.

1.2.2.4 Couche tampon en CdS

La couche tampon est un semi-conducteur de type n formant une hétérojonction p-n avec le CIGS de l'empilement des cellules. Elle requiert les propriétés suivantes [51] :

- un faible coefficient d'absorption, et/ou un large gap, afin d'être transparente à l'ensemble du spectre solaire.
- une faible résistivité pour faciliter le transfert des électrons vers la couche fenêtre.
- un alignement de bandes optimal, i.e. une position du niveau de Fermi proche de la bande de conduction du CIGS, $\Delta E_c = E_c(\text{couche tampon}) - E_c(\text{CIGS}) = [0; 0,4]$ eV et $\Delta E_v = E_v(\text{couche tampon}) - E_v(\text{CIGS}) < 0$ pour maximiser le passage des électrons et minimiser les recombinaisons interfaciales [52][53].
- un indice optique optimal dans la région spectrale de transparence de la couche, compris entre celui du CIGS ($n \approx 3$) et celui du ZnO ($n \approx 2$) [54].
- son dépôt doit minimiser la création de défauts aux interfaces avec le CIGS et la couche fenêtre.
- un bon accord de maille s'il s'agit d'une couche cristalline.
- être exempte de trous afin d'être dense et parfaitement couvrante, pour empêcher les court-circuits dans la cellule.

Son rôle est complexe et multiple. En effet, elle agit comme couche passivante du CIGS et comme couche protectrice durant le possible dépôt par pulvérisation cathodique de la couche fenêtre [21]. De plus, l'interdiffusion chimique à l'interface peut être bénéfique pour réduire le taux de recombinaison [55].

Le sulfure de cadmium (CdS), d'environ 50 nm d'épaisseur et déposé par bain chimique, a longtemps été utilisé comme couche tampon dans l'empilement des cellules CIGS. Il a permis l'élaboration de cellules à haut rendement ($\eta_{max} = 22,6$ % [56]), grâce à ses propriétés uniques :

- sa capacité à former une couche interfaciale bénéfique pour les performances de la cellule [55].
- son bon accord de maille, permettant le dépôt épitaxiale de CdS sur du CIS [57].
- son indice optique optimal de 2,4 [54].
- son alignement de bande idéal à l'interface avec $\Delta E_c = 0,4$ eV [21] (voir Figure 1.9).

Le CdS possède néanmoins deux inconvénients qui motive son remplacement :

- Son faible gap, de 2,4 eV, limitant la transmission du rayonnement infrarouge dans la couche de CIGS.
- La toxicité du Cd pour l'homme et son environnement. Son utilisation est d'ailleurs restreinte au sein de l'Union Européenne.

Les couches tampons alternatives sont présentées dans une prochaine partie 1.2.4.

1.2.2.5 Couche fenêtre i:ZnO/ZnO:Al

La couche fenêtre sert à la collecte des électrons. Elle consiste généralement en une bicouche d'oxyde transparent conducteur (OTC ou en anglais TCO pour *Transparent Conductive Oxide*), composée d'une couche fine relativement résistive et d'une couche plus épaisse conductrice [51]. Son positionnement, au sommet de l'empilement de la cellule, exige des matériaux qui la composent une grande transparence (grand gap), afin de maximiser la transmission du rayonnement incident vers l'absorbeur.

La première couche est typiquement composée d'oxyde de zinc intrinsèque (i:ZnO ou ZnO), hautement résistif ($\rho > 0,1 \Omega \cdot \text{cm}$). Elle a différentes utilités :

- la minimisation des courts-circuits dans la cellule grâce à son caractère isolant [58].
- la stabilisation des performances de la cellule soumise à une atmosphère chaude et humide [59].
- sert de couche de germination pour la couche supérieure et permet une amélioration de sa cristallinité [59].

Il semblerait cependant que son rôle dépende de la qualité du dépôt des autres couches, et elle pourrait ne pas être indispensable [60].

La couche supérieure sert à collecter les électrons et doit ainsi avoir une excellente conductivité. L'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al) est classiquement utilisé et déposé comme l'i:ZnO par pulvérisation cathodique (épaisseur comprise entre 300 et 600 nm). L'enjeu de l'optimisation des propriétés de ce matériau est de maximiser simultanément sa conductivité et sa transparence. Cependant, la transparence dans la gamme spectrale du proche infrarouge est souvent limitée par la forte concentration en porteurs libres [61]. Le remplacement du ZnO:Al par un autre composé est donc étudié.

Les couches fenêtre alternatives sont présentées dans une prochaine partie 1.2.4.

Une grille métallique (comme Ni/Al) peut être apposée sur la couche fenêtre, afin d'assurer une meilleure collecte des charges tandis qu'une couche anti-reflet à faible indice optique (comme le MgF_2) peut aussi être réalisée pour minimiser la réflexion à l'interface air/ZnO:Al.

1.2.3 Physique de la cellule CIGS

1.2.3.1 Diagramme de bandes de la cellule CIGS standard

L'assemblage de toutes les couches précédemment décrites consiste en une hétérojonction entre des semi-conducteurs de différents gaps. La Figure 1.9 représente le diagramme de bandes de la cellule CIGS standard après alignement des niveaux de Fermi.

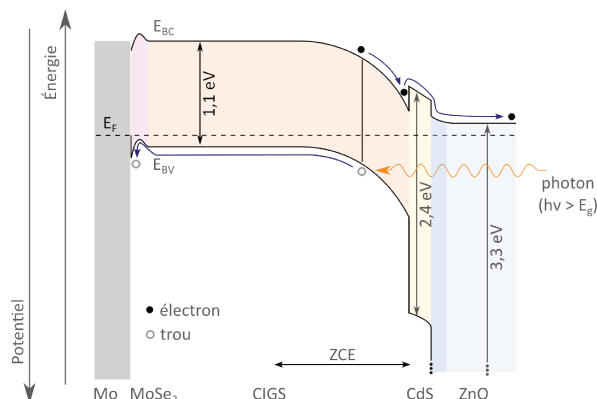


FIGURE 1.9 – Diagramme de bandes d'une cellule solaire CIGS. Adapté à partir de la référence [62].

Dans ce type de cellule solaire, les charges sont photo-générées (pour $h\nu > E_g = 1,1$ eV) dans la zone de charge d'espace (ZCE), à la jonction entre le CIGS et le CdS. Cette ZCE se situe principalement dans le CIGS car il s'agit de la couche la moins dopée ($p \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ versus $n \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). L'action du champ électrique et du gradient de concentration des porteurs permet ensuite la diffusion des charges libres : les électrons vers le CdS et les trous vers le Mo. Ce déplacement entraîne l'apparition du photo-courant des porteurs minoritaires, contribuant majoritairement à la densité de courant (J) mesurée aux bornes de la diode (voir Equation 1.2).

Pour maximiser J , outre la transparence et la conductivité de l'OTC à maximiser, plusieurs autres défis dans l'architecture de la cellule sont à relever :

1. Chaque interface est source de recombinaisons électroniques entraînant la baisse de J . Pour les minimiser, il est crucial d'optimiser l'alignement de bandes et de réduire les défauts à l'interface (ingénierie interfaciale).
2. Certains photons ne sont pas absorbés lors de leur premier passage dans le CIGS. Leur réflexion en face arrière, à l'interface avec le Mo, augmenterait la probabilité de les absorber.

Ces deux défis nécessitent de choisir attentivement les matériaux et la technique de dépôt à utiliser. Cette dernière doit permettre un très bon contrôle de l'épaisseur et de la composition

1.2.3.2 Spécificités de la caractérisation $J(V)$

Nous présentons ici deux phénomènes utiles à la compréhension des résultats de cette thèse. Ils sont représentés sur la Figure 1.10.

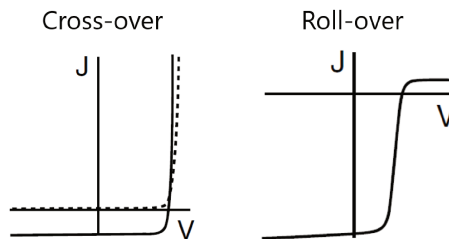


FIGURE 1.10 – Phénomènes spécifiques aux courbes $J(V)$ mesurés pour des cellules solaires de type CIGS [21].

1. Le phénomène "cross-over" s'observe quand les courbes $J(V)$ mesurées dans l'obscurité et sous illumination se croisent pour une grande polarisation directe. Dans le cas du CIGS, il peut s'expliquer par la présence d'une barrière électronique à l'interface couche tampon/absorbeur qui est réduite sous illumination. Accompagné du phénomène "roll-over", ce phénomène peut être dû à une recombinaison des porteurs minoritaires à l'interface avec le contact arrière.
2. Le phénomène "roll-over" s'observe quand une courbe $J(V)$ présente une saturation de la densité de courant pour une polarisation directe. En général, la saturation est due à une barrière électronique, par exemple à l'interface avec le contact arrière.

1.2.4 Architectures alternatives aux meilleurs rendements

Dans une démarche d'amélioration de la technologie CIGS, l'architecture standard tend à être remplacée par des architectures alternatives aux meilleurs rendements (voir Tableau 1.3 et Figure 1.11).

TABLE 1.3 – Aperçu des cellules solaires à architecture alternative les plus performantes comparées à la cellule à architecture standard. e = épaisseur ; * = présence d'une couche anti-reflet.

Couche tampon	Couche fenêtre	η (%)	V_{oc} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	Réf.
CdS	ZnO/ ZnO:Al	22,6*	741	37,8	80,6	[56]
Zn(O,S,OH)	(Zn,Mg)O/ ZnO:B	22,8* ¹	711	41,4	77,5	[63]
Zn(O,S,OH)	(Zn,Mg)O/ ZnO:Al	21	717	37,2	78,6	[64]
Zn(O _{0,67} S _{0,33})	ZnO/ ZnO:B	19,8	715	36,5	75,8	[65]
In ₂ S _x	ZnO/ ZnO:Al	18,2* ¹	673	36,3	74,5	[66]
Zn _{1-x} Sn _x O _y	ZnO/ZnO:Al	18,2 ¹	689	35,1	75,3	[67]

¹le rendement de la cellule n'a pas été certifié par un organisme indépendant donc ne correspond pas au rendement maximal officiel.

Pour rappel, l'augmentation de la transparence de la face-avant passe par le remplacement du CdS. Celui-ci semble en bonne voie car des cellules à très haut rendement ont pu être élaborées avec une couche de Zn(O,S,OH), déposée par bain

chimique. Le gap de ce matériau dépend de sa composition (ratio $x = S/(O+S)$) et est modulable entre 2,6 eV ($x = 0,45$) et 3,6 eV ($x = 1$, $E_g(\text{ZnS})$) [31]. Son gap est ainsi plus large que celui du CdS (2,4 eV), ce qui en fait, sur ce point, une bonne couche tampon alternative. Il est également possible de synthétiser ce matériau par dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés (*Atomic Layer Deposition (ALD)*) [68] ou par pulvérisation cathodique [69]. L' In_2S_3 [66] et le $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_y$ [67] sont également des couches tampons alternatives permettant l'atteinte d'un haut rendement.

La couche fenêtre standard doit être adaptée dès lors que la couche tampon est modifiée. Un empilement constitué de $(\text{Zn},\text{Mg})\text{O}$, en remplacement du ZnO intrinsèque, est favorable en combinaison avec le $\text{Zn}(\text{O},\text{S})$ [70]. L'avantage des matériaux ternaires est leur modularité. Le contrôle précis de la composition permet l'ajustement des propriétés et notamment du gap [71]. La couche conductrice de $\text{ZnO}:\text{Al}$ est encore peu remplacée, exceptée par le $\text{ZnO}:\text{B}$, qui présente une plus grande transparence dans le domaine de l'infrarouge [72] et est déposé par épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)*). Ce procédé présente l'avantage de ne pas endommager les sous-couches, contrairement au dépôt par pulvérisation cathodique généralement utilisé pour le $\text{ZnO}:\text{Al}$.

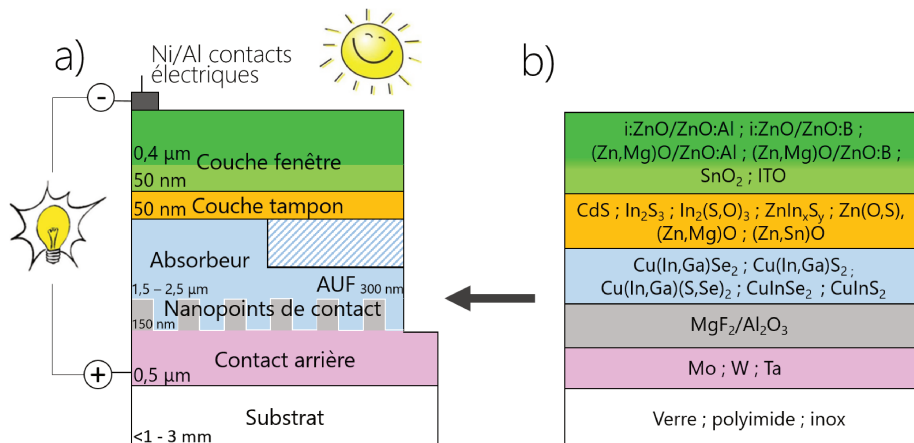


FIGURE 1.11 – (a) Exemple d'une architecture possible pour les cellules CIGS. L'épaisseur moyenne de chaque couche est indiquée. AUF = absorbeur ultrafin. (b) Liste de matériaux pouvant être utilisés dans l'architecture des cellules CIGS.

L'ajout de nanopoints de contact en face arrière, composés de $\text{MgF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, est étudié pour simultanément passiver l'interface entre le Mo et le CIGS, et pour augmenter la réflexion des photons non absorbés [73]. Il tente donc de répondre aux deux défis énoncés dans la Partie 1.2.3.1. Ce concept est particulièrement intéressant lorsque l'absorbéur de CIS est affiné à une épaisseur inférieure à 500 nm.

1.2.5 Techniques de dépôt

Actuellement, différentes techniques de dépôt permettent la synthèse de toutes les couches de l'empilement des cellules CIGS (voir Figure 1.7). Cela rend le procédé complexe.

- Le dépôt de l'absorbeur peut s'effectuer par coévaporation ou par pulvérisation cathodique. Ces deux techniques permettent la synthèse de matériaux de haute qualité et sont utilisées à échelle industrielle. Elles sont adaptées au dépôt sur de grandes surfaces et compatibles au dépôt par procédé *roll-to-roll*. A titre comparatif, la coévaporation présente une homogénéité inférieure sur les grandes surfaces et sa consommation de matière est supérieure à celle de la pulvérisation cathodique pour un dépôt de même épaisseur.
- Le dépôt par bain chimique de la couche tampon (CdS, Zn(O,S,OH)) a l'avantage d'être peu onéreux comparé aux techniques de dépôt sous vide. Il requiert cependant de casser le vide dans la chaîne de production des cellules CIGS dont l'absorbeur et la couche fenêtre sont déposés par des techniques comme la coévaporation et/ou la pulvérisation cathodique. Il y a ainsi un intérêt à synthétiser cette couche tampon par un procédé sous vide comme l'ALD.
- Le dépôt de la couche fenêtre est souvent réalisé par pulvérisation cathodique, un procédé industriel permettant le dépôt sur de grandes surfaces, à température ambiante et avec une grande vitesse de dépôt. Cependant, son plasma a l'inconvénient d'endommager la couche tampon et de dégrader l'interface. Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur, comme la MOCVD et l'ALD, en sont des alternatives.

Nous discuterons dans cette thèse de la possibilité d'utiliser une seule technique de dépôt pour la synthèse de l'absorbeur, de la couche tampon et de la couche fenêtre des cellules CIGS : l'ALD. Les raisons seront expliquées dans les parties suivantes.

1.3 La synthèse de couches minces par Atomic Layer Deposition

1.3.1 L'ALD, comment ça fonctionne ?

Cette sous-partie est consacrée au dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés (simplifié par "ALD" pour *Atomic Layer Deposition*), la technique ayant permis la synthèse des couches présentées dans cette thèse. Successivement, nous y introduisons les principes généraux de l'ALD thermique, la thermodynamique et les mécanismes gouvernant la croissance, les précurseurs et leurs caractéristiques, puis les réacteurs ALD temporels et spatiaux. Un bref historique de l'ALD et sa place dans l'industrie seront présentés dans la sous-partie suivante.

1.3.1.1 Principes généraux du dépôt ALD thermique

La majorité des informations présentées dans cette partie proviennent des revues et livres exhaustifs cités ci-contre [10][74][75][76][77]. Nous en avons extrait l'essentiel pour cette introduction à l'ALD.

1.3.1.1.1 Principes fondamentaux

L'ALD est un procédé sous vide de dépôt chimique en phase vapeur développé entre les années 60 et 70. A la différence des procédés appelés CVD (*Chemical Vapor Deposition (CVD)*) et développés dès les années 1920 [78], il se caractérise par une

injection successive, et non simultanée, des réactifs moléculaires dans une enceinte fermée et sous vide. Ces réactifs, nommés aussi précurseurs, sont transportés sous forme gazeuse et réagissent dans l'enceinte (appelée chambre de réaction). Les réactions de surface gaz-solide sont auto-limitantes, c'est-à-dire qu'elles s'arrêtent soit quand la surface est saturée, soit quand l'apport en espèces chimiques est insuffisant. Initialement placé dans cette chambre de réaction, le "substrat" sert de support à la croissance du film désiré. Les conditions de dépôt sont relativement "douces" puisque la température est souvent comprise entre 25 et 400 °C et la pression de l'ordre de 1-10 mbar, voire même à pression atmosphérique pour certains types de réacteur. Le caractère séquentiel du procédé ALD implique des différences de mode de croissance, de vitesse de dépôt et de propriétés des films synthétisés comparés au procédé CVD. Il permet notamment l'obtention d'un dépôt uniforme, couvrant sur de grandes surfaces, conforme même sur des architectures complexes (particules, surface à fort aspect > 2000:1, nanostructures...) et précis à l'échelle de la couche atomique [79]. L'inconvénient majeur de l'ALD est sa faible vitesse de dépôt.

1.3.1.1.2 Cycle ALD

Une des caractéristiques essentielles de l'ALD est la séquence d'injection des précurseurs. Elle est répétée de manière cyclique et on la définit sous le terme "**cycle ALD**". Le cycle de dépôt d'un matériau binaire est composé de quatre étapes, représentées sur la Figure 1.12 :

1. le pulse du réactif AX_3 : chimisorption du réactif AX_3 sur les sites réactionnels présents initialement en surface ;
2. la purge : évacuation des réactifs AX_3 en excès et des sous-produits de réaction sous forme gazeuse ;
3. le pulse du réactif BY_2 : chimisorption du réactif BY_2 sur les espèces adsorbées lors de la première étape ;
4. la purge : évacuation des réactifs B en excès et des sous-produits de réaction sous forme gazeuse.

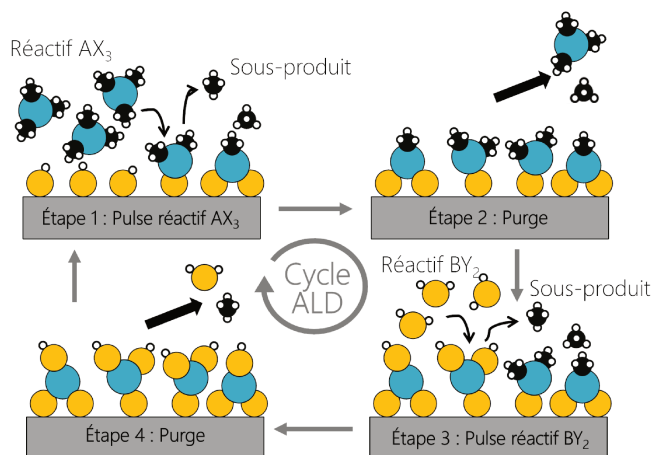
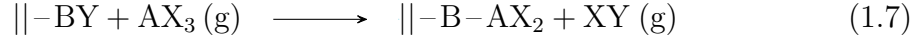


FIGURE 1.12 – Représentation d'un cycle ALD permettant la formation d'un matériau binaire A_2B_3 . X et Y sont les ligands des réactifs AX_3 et BY_2 . Inspiré d'un schéma dessiné dans [75].

L'équation bilan du dépôt du composé A_2B_3 représenté sur la Figure 1.12 s'écrit à partir des réactifs AX_3 et BY_2 , comme suit :



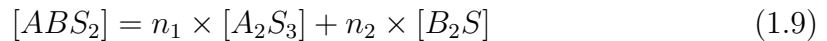
Deux équations de demi-réactions gaz-solide permettent de décrire séquentiellement le dépôt de ce matériau binaire. En considérant que le réactif A est chimisorbé sur un seul site réactionnel, avec \parallel représentant la surface, on obtient :



La première demi-réaction activée par le pulse du réactif AX_3 conduit à la génération d'une couche d'un composé intermédiaire. La seconde demi-réaction permet idéalement l'élimination de tous les ligands restants du réactif AX_3 et la formation d'une monocouche atomique du matériau désiré. La répétition du cycle ALD permet ensuite d'ajuster précisément l'épaisseur du film selon l'objectif attendu. Tout au long du cycle ALD, un flux d'un gaz neutre et inerte, comme l'azote ou l'argon, circule dans les lignes du réacteur permettant d'améliorer l'évacuation des réactifs lors des purges et parfois d'assister leur transport lors des pulses.

1.3.1.1.3 Supercycle

Pour synthétiser un matériau multinaire (comme un ternaire), la méthode la plus utilisée consiste à alterner des cycles ALD de composés binaires (voir Figure 1.13). La même méthode est utilisée pour doper un matériau binaire par un troisième élément. Le contrôle de la stœchiométrie ou du dopage du matériau souhaité se fait en variant le rapport entre le nombre de cycles ALD de chaque binaire, appelé aussi "ratio" (x:y sur la Figure 1.13). Le supercycle dans le cas de l'exemple représenté Figure 1.13 peut s'écrire :



où la notation $[X]$ représente le nombre de cycles ou supercycle ALD du matériau X. Le ratio dans cet exemple est égal à n_1/n_2 .

Le ratio optimal pour obtenir un dépôt homogène du ternaire se détermine en fonction des mécanismes de croissance entre les deux binaires. En effet, des mécanismes d'échange peuvent perturber la croissance comme des échanges ioniques en phase gazeuse et/ou des phénomènes d'interdiffusion d'espèces. Cela rend le dépôt ALD de matériau multinaire complexe, et selon la nature des espèces, génère des structures homogènes (exemple : sulfures) [80] ou nano-laminaires (exemple : oxydes) [81].

1.3.1.1.4 Programme ALD

La réussite d'un dépôt ALD, afin qu'il soit uniforme, conforme et homogène dépend, notamment, du choix des temps de pulse et purge. En effet, un temps de pulse insuffisant ne permet pas aux réactifs de saturer le substrat (plus globalement, la chambre de réaction), ce qui génère des inhomogénéités et/ou une absence de dépôt

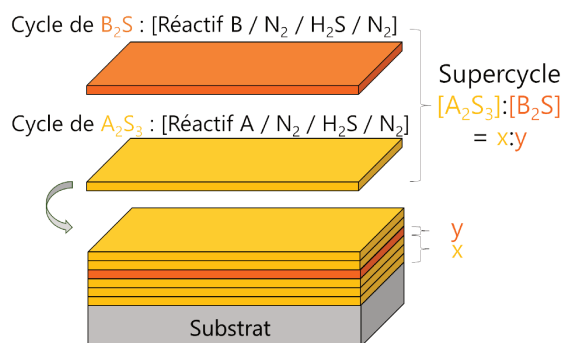


FIGURE 1.13 – Représentation d'un supercycle permettant la formation d'un composé ternaire sulfuré du type ABS_2 en combinant les cycles ALD des composés binaires A_2S_3 et B_2S .

localisé. De plus, un temps de purge insuffisamment long, ne permet pas l'évacuation totale des précurseurs en excès ou sous-produit de réaction. Ce cas de figure est à éviter car la présence de résidus dans l'enceinte peut entraîner des réactions en phase gazeuse de type CVD lors du pulse suivant. La détermination des temps de pulse et de purge optimaux pour un cycle ALD permet de définir le "**programme ALD**" pour le dépôt d'un matériau. Cette détermination passe souvent par le tracé des courbes de saturation. Celles-ci montrent la variation de la vitesse de croissance en fonction des temps de pulse et de purge et sont propres au réacteur utilisé.

1.3.1.1.5 Croissance par cycle

La vitesse de croissance d'un dépôt ALD est généralement caractérisée par la **croissance par cycle** (simplifiée par "**GPC**", acronyme anglais de *Growth Per Cycle*, en Å/cycle), c'est-à-dire par le gain d'épaisseur lors de chaque cycle ALD. Ce GPC est rarement égal à une monocouche atomique près comme le suggère la Figure 1.12. Il est souvent inférieur car il dépend de la capacité des réactifs à saturer la surface du dépôt. Cette saturation est limitée par des phénomènes de désorption des réactifs eux-mêmes ou des groupements de surface servant de sites réactionnels. L'encombrement stérique des ligands diminue également la concentration des réactifs en surface. Le GPC est, de plus, dépendant de la surface du dépôt. Lors de la phase de nucléation, c'est-à-dire lors des premiers cycles ALD du dépôt, le GPC peut être supérieur ou inférieur à la valeur déterminée lors de la croissance régulière. On dit alors que le substrat favorise ou inhibe la croissance. Ce phénomène de nucléation sera détaillé dans le paragraphe 1.3.1.2.3. La maximisation du GPC passe, entre autres, par l'optimisation du programme ALD. En effet, le GPC a tendance à croître proportionnellement aux temps de pulse des réactifs, ce jusqu'à atteindre une valeur constante correspondant à la saturation de la surface du dépôt. En parallèle, la valeur du GPC peut être supérieure à celle de saturation si les temps de purge sont insuffisants, à cause des réactions de type CVD. Il faut éviter ce cas de figure afin de rester en "régime ALD", pour mieux contrôler le dépôt et minimiser l'incorporation de contaminants dans le film.

1.3.1.1.6 Fenêtre ALD

La température influence également le GPC puisqu'un apport de chaleur est bien souvent nécessaire pour activer les mécanismes d'adsorption des réactifs. La majorité des matériaux possède une **fenêtre ALD** désignant l'intervalle de température dans lequel le GPC est constant et les réactions de type ALD (voir Figure 1.14). Cependant, une faible décroissance du GPC peut parfois s'observer dans cette fenêtre, due à la réduction de la concentration en groupements de surface servant de sites réactionnels.

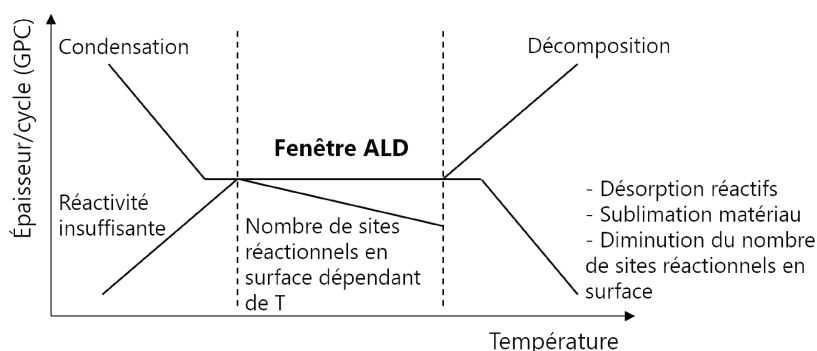


FIGURE 1.14 – Représentation de l'influence de la température sur la croissance par cycle d'un dépôt ALD.

D'autres cas de figure se présentent en fonction de la température de dépôt (T_{dep}) :

- Pour T_{dep} faible, le GPC croît si les réactifs se condensent dans la chambre de réaction.
- Pour T_{dep} faible, le GPC décroît si l'apport de chaleur n'est pas suffisant pour activer les réactions de surface. Les réactions sont plus lentes donc nécessiteraient un allongement des temps de pulse.
- Pour T_{dep} élevée, le GPC croît si les réactifs se décomposent dans la chambre de réaction avant de réagir en surface.
- Pour T_{dep} élevée, le GPC diminue si les groupements de surface (réactifs adsorbés ou sites réactionnels) se désorbent avant le prochain pulse et si le matériau se sublime.

Les conditions d'obtention d'un matériau dépendent de la thermodynamique des réactions chimiques et des mécanismes cinétiques d'adsorption des réactifs que nous allons maintenant détailler.

1.3.1.2 Thermodynamique et mécanismes gouvernant la croissance

1.3.1.2.1 Thermodynamique

La thermodynamique se réfère aux conditions d'équilibre dans une réaction chimique. Elle permet de prédire l'existence et les proportions d'une espèce chimique rentrant en compte dans la réaction, en fonction des grandeurs qui définissent le

système (T, P, n). L'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs), notée G (en J), est la fonction d'état indispensable pour l'étude des équilibres chimiques. Pour tout système thermodynamique, on la définit telle que :

$$G = H - TS \quad (1.10)$$

avec H l'enthalpie (en J), T la température (en K) et S l'entropie (en J.K⁻¹). Pour une réaction chimique effectuée à T et P constantes, le signe de la variation de l'enthalpie libre indique dans quel sens se déplace l'équilibre chimique. On la calcule via la relation suivante :

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln Q_r(T) \quad (1.11)$$

où $\Delta_r G_T^0$ est la variation de l'enthalpie standard de formation, R est la constante des gaz parfaits et Q_r est le quotient de réaction déterminé à partir de l'activité des produits et réactifs. La réaction est à l'équilibre chimique si la fonction enthalpie libre atteint un minimum, soit pour $\Delta_r G_T = 0$. Deux autres cas de figure peuvent se présenter :

- pour $\Delta_r G_T > 0$, la réaction directe, faisant apparaître les produits, est favorisée.
- pour $\Delta_r G_T < 0$, la réaction inverse, faisant disparaître les produits, est favorisée.

En outre, cette fonction reste constante ou décroît lors d'un changement d'état (à T et P constantes) en vertu du deuxième principe de la thermodynamique.

Lors d'un dépôt par ALD, plusieurs réactions chimiques/chemins de réaction sont possibles à chaque étape du cycle. La plus probable de se produire a souvent le $\Delta_r G_T$ le plus négatif [82].

Il est important de mentionner qu'en ALD, le système est dynamique : précurseurs pulsés au temps de séjour dans la chambre limitée, sous-produits de réaction évacués. Les conditions d'équilibres nécessaires aux calculs thermodynamiques sont alors rarement atteintes et le système ne peut être considéré comme parfaitement fermé. Pour des procédés faisant intervenir des temps de séjour faibles, des réactions lentes, complexes, et à basses températures, il est ainsi recommandé d'inclure la description des phénomènes de diffusion et des cinétiques de réaction dans le modèle de simulation [83].

1.3.1.2.2 Adsorption et cinétique de réaction

La saturation de surface lors des étapes du cycle ALD est liée à la capacité des précurseurs à s'adsorber à la surface du substrat ou du film déjà déposé. Les forces de liaisons retenant les espèces moléculaires en surface peuvent être faibles (physisorption) ou relativement fortes (chimisorption). Dans le premier cas, les précurseurs maintenus par des forces faibles, équivalentes en énergie à celles de van der Waals (< 20 kJ/mol), sont sensibles aux changements de température et peuvent facilement se désorber si la température est trop élevée. A contrario, à faible température, une physisorption de plusieurs couches de précurseurs est possible. Pour une physisorption, on peut considérer la réaction du type :



avec S un site d'adsorption libre, A(g) le précurseur en phase gazeuse et A(ads) le précurseur adsorbé.

Dans le cas d'une chimisorption, les liaisons sont de type chimique, équivalentes à celles entre atomes au sein d'une molécule (60-120 kJ/mol), donc beaucoup plus fortes. Elles maintiennent les espèces chimiques en surface, ce qui permet la couverture complète du substrat, c'est-à-dire la saturation du dépôt si le précurseur est transporté en excès. Pour des réactions ALD, la chimisorption est basée sur l'échange de ligands donc une réaction gaz-solide irréversible menant souvent à la dissociation du précurseur (voir Equation 1.6).

Outre l'aspect de l'énergie des liaisons formées, l'adsorption se décrit aussi par la cinétique de réaction. D'après le modèle de Langmuir, on peut introduire les vitesses d'adsorption et de désorption, en se basant sur la réaction simple (1.12), par :

— vitesse d'adsorption :

$$V_{ads} = \frac{d[A(ads)]}{dt} = k_{ads}[A(g)](1 - \theta)$$

— vitesse de désorption =

$$V_{des} = \frac{-d[A(ads)]}{dt} = k_{des}\theta$$

avec k_{ads} la constante d'adsorption, k_{des} la constante de désorption et θ le taux de couverture. A partir de ces équations, on peut calculer la constante de réaction, notée ici à l'équilibre entre adsorption et désorption :

$$K_{eq} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} = \frac{[A(ads)]}{[S][A(g)]} \quad (1.13)$$

Cette constante d'équilibre est reliée au taux de couverture par l'équation appelée "isotherme de Langmuir" :

$$\theta = \frac{K_{eq}[A(g)]}{1 + K_{eq}[A(g)]} \quad (1.14)$$

Si on considère A comme un gaz parfait, ou la pression comme étant suffisamment faible, alors $[A(g)] = P_A$, la pression partielle de A. Avec cette réaction, on se rend ainsi compte que le taux de couverture dépend de la pression partielle du précurseur en ALD. Pour être plus précis, la saturation de surface, donc la vitesse de dépôt dépend fortement de trois paramètres :

- la durée du pulse du précurseur
- la pression partielle du précurseur (relié au flux massique de ce précurseur)
- la réactivité du précurseur donné par le coefficient k_{ads} et estimable à partir de la loi empirique d'Arrhenius.

$$k = A \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (1.15)$$

avec k la constante de vitesse (exemple : de la réaction d'adsorption), A une constante et E_a l'énergie d'activation donnée en J/mol et considérée ici non dépendante de la température (vraie sur des intervalles de température limitée). La durée des purges

intervient également si un phénomène de désorption est constaté lors de cette étape.

Pour certains matériaux, l'adsorption d'espèces chimiques en surface est accompagnée par des mécanismes de diffusion ou d'échange ionique en phase gazeuse. Dans ce dernier cas, l'adsorption d'une espèce intervient simultanément à la désorption d'une autre. Cela complexifie la modélisation d'une réaction de surface ALD. La phase de nucléation est également un cas particulier. Elle présente différents comportements qu'il est intéressant de décrire.

1.3.1.2.3 Nucléation

Le phénomène de nucléation intervient durant les premiers cycles de dépôt d'un matériau. Il correspond aux premiers mécanismes d'adsorption de réactifs sur un matériau différent de celui à déposer. Ce support initial est soit le substrat, soit la couche de croissance (cas des multinaires ou matériaux dopés). Les réactions chimiques de surface sont alors très dépendantes du support initial et plus précisément du nombre de sites d'adsorption. Ceux-ci sont soit des groupements réactionnels, soit des défauts ponctuels ou structurels. La nucléation est dite sélective car elle peut être engendrée sur un seul type de ces sites d'adsorption. Lors de ce phénomène, la croissance est linéaire (non perturbée), assistée, ou inhibée par le substrat [84]. Dans le deuxième cas, on observera un GPC supérieur durant les premiers cycles du dépôt par rapport à la croissance régulière. Dans le troisième cas, le GPC augmentera progressivement avec le nombre de cycles jusqu'à atteindre une valeur de saturation.

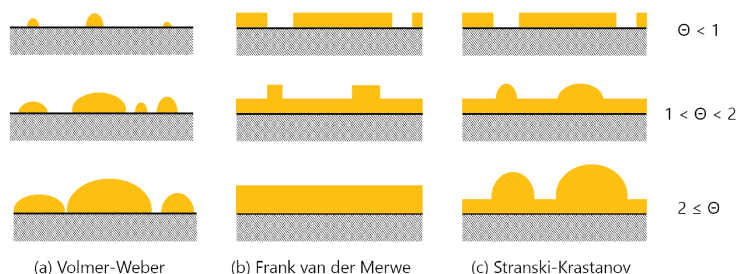


FIGURE 1.15 – Schéma en coupe de plusieurs modes de nucléation lors de la formation de couches minces, pour trois taux de couverture, exprimé en monocouche atomique ; (a) Croissance tridimensionnelle Volmer-Weber ; (b) Croissance bidimensionnelle Frank-van-Merwe ; (c) Croissance Stranski-Krastanov [85].

En fonction du site réactionnel préférentiel pour l'adsorption du précurseur, la croissance peut être de quatre types (voir Figure 1.15) [85] :

1. croissance tridimensionnelle de type Volmer-Weber avec formation d'îlots. L'adsorption se fait préférentiellement sur le matériau déposé plutôt que sur le substrat. Exemple : CdS sur du TiO_2 [86].
2. croissance bidimensionnelle de type Frank-van-Merwe avec une formation couche par couche. L'adsorption se fait préférentiellement sur les sites encore libres du substrat.
3. croissance de type Stranski-Krastanov, pouvant être une combinaison des deux croissances précédentes. La formation du film peut se faire successivement par

couches, puis par îlots.

4. croissance aléatoire (non représentée).

La fine compréhension du phénomène de nucléation d'un matériau sur un substrat donné est importante. En effet, de l'arrangement moléculaire en surface lors des premiers cycles peut dépendre l'adhérence ou la rugosité du film formé. De plus, le contrôle de la phase de nucléation permet la réalisation de dépôts sélectifs. Ceux-ci s'appuient sur l'avantage d'une croissance ALD préférentielle sur un substrat plutôt qu'un autre et s'effectuent en combinaison avec d'autres techniques :

- Gravure assistée par plasma, ou gravure de type ALE (*Atomic Layer Etching*), dans l'objectif de recouvrir un seul des deux substrats [87][88].
- Technique SAM (*Self-Assembled Monolayers*), qui vise à recouvrir une partie du substrat par des agents bloquants, souvent des molécules organiques de longue chaîne carbonée, pour limiter l'adsorption des réactifs ALD à certaines régions du substrat [89].

Dans tous les cas, les mécanismes de croissance et les réactions de surface en ALD sont intimement liés au choix des précurseurs. L'avantage de l'ALD est la possibilité de déposer un même matériau avec une multitude de combinaisons de précurseurs. Ce vaste choix permet aussi d'adapter le dépôt d'un matériau sur différents types de substrats. La chimie des précurseurs influence les conditions de dépôts et les propriétés des matériaux obtenus. Nous allons maintenant les présenter.

1.3.1.3 Précurseurs

1.3.1.3.1 Caractéristiques [90][91]

Les réactifs, ou précurseurs, utilisés dans les procédés ALD doivent pouvoir être transportés de leur source à la chambre de réaction sans subir de décomposition et réagir chimiquement en surface de la chambre, notamment sur le substrat. Ils doivent ainsi présenter des propriétés adaptées de volatilité, de stabilité thermique et de réactivité, comme décrites ci-dessous :

1. Volatilité

Pour être transporté vers la chambre de réaction, le précurseur doit, soit être un gaz à température ambiante, soit être un composé volatil à une température inférieure à celle de dépôt (T_{dep}). Sa volatilité est généralement caractérisée par sa pression de vapeur saturante ($P_{vap\ sat}$). Cette grandeur traduit l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase condensée (liquide ou solide) d'une substance². Des méthodes basées sur l'analyse de la composition des phases vapeurs sont adaptées pour sa détermination, comme le couplage d'un spectromètre de masse avec une cellule d'effusion Knudsen ou l'absorption optique [92]. Il est également possible d'utiliser des lois empiriques comme la formule de Clapeyron [93], dont la relation intégrée en présence d'un gaz est la suivante :

$$\ln \frac{P_{eq}}{P_{ref}} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_{eq}} \right) \quad (1.16)$$

2. exemple : A 100 °C, la $P_{vap\ sat}$ de l'eau est égale à la pression atmosphérique, soit environ 1013 hPa, ce qui explique son ébullition.

avec

P_{eq} la pression d'équilibre gaz/phase condensée ($= P_{vap\ sat}$),

T_{eq} la température d'équilibre associée,

ΔH_{vap} l'enthalpie de vaporisation entre l'état de référence et l'état d'équilibre gaz/phase condensée,

T_{ref} la température de changement d'état à la pression P_{ref} ,

R la constante des gaz parfaits ($8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$),

La Figure 1.16 illustre la variation de la $P_{vap\ sat}$ de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ en fonction de la température (T_{ref}).

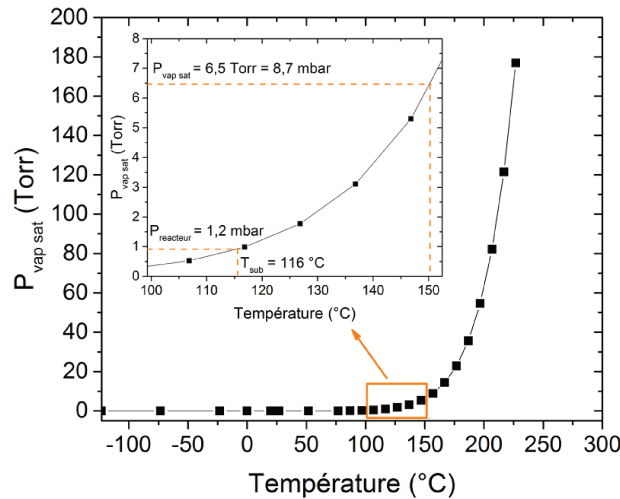


FIGURE 1.16 – Évolution de la pression de vapeur saturante de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ en fonction de la température (T_{ref}), calculée à partir de l'équation de Clapeyron intégrée en présence d'un gaz (Equation 1.16), en considérant la phase vapeur comme étant un gaz parfait, la température d'ébullition à pression ambiante égale à 543 K, l'enthalpie de vaporisation égale à $76,533\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et constante quelque soit la température.

Pour être transporté vers la chambre de réaction, un précurseur doit respecter $P_{vap\ sat} > P_{ch}$, avec P_{ch} la pression de la chambre de réaction. Celle-ci correspond aussi par extension à la pression du récipient contenant le précurseur et à la pression partielle du précurseur s'il est seul. Un précurseur peu volatile, liquide ou solide, avec $P_{vap\ sat} < P_{ch}$ peut être chauffé afin d'élever sa $P_{vap\ sat}$, ou son transport peut être assisté par un flux de gaz porteur. Un composé liquide et volatile à faible température est généralement souhaité car il permet d'obtenir un flux stable de précurseur.

2. Stabilité thermique

L'intervalle de stabilité thermique d'un composé définit la plage de température pour laquelle il ne se décompose pas. Sa décomposition consiste en une rupture de certaines de ses liaisons chimiques générant des résidus, parfois solides, ce qui doit être évitée lors du transport du précurseur en ALD. La stabilité thermique d'un composé peut être contrôlée, entre autres, par analyse thermogravimétrique (ATG) (température de sublimation/décomposition, % résidus après évaporation,...). La caractérisation par spectromètre de masse de la nature chimique des espèces évacuées du réacteur permet de vérifier si les précurseurs se décomposent thermiquement avant de réagir en surface.

3. Réactivité

La réactivité d'un précurseur désigne à la fois sa capacité à réagir sur le substrat et avec le ou les autres précurseurs (co-réactif(s)). Des réactions rapides et complètes sont désirées afin de minimiser les temps de cycle et l'incorporation d'impuretés. Les études thermodynamiques et cinétiques des réactions sont souvent de bon indicateurs de la réactivité. En effet, une réaction dont la variation de l'enthalpie libre (ΔG , voir Equation 1.11) est la plus négative possible favorisera les produits et limitera le nombre d'impuretés dans le film. En outre, il faut éviter d'utiliser un précurseur soluble dans le film et les sous-produits de réaction doivent être volatiles et non réactifs.

4. Pureté

Meilleure est la pureté, moindre est le risque de contamination du film.

5. Synthèse

Facile, rapide et peu chère.

6. Manipulation

Idéalement, sans risque pour l'utilisateur (non pyrophorique³, non toxique) et pour l'environnement.

La synthèse des précurseurs par ingénierie moléculaire s'efforce d'optimiser aux mieux ces propriétés, qui peuvent cependant être interdépendantes [90]. Elles dépendent de la structure moléculaire et des forces intra- et intermoléculaires (liaisons chimiques). Chaque classe de précurseurs a ainsi des avantages et des inconvénients.

1.3.1.3.2 Les différentes classes de précurseurs [90][91]

Les réactions ALD nécessitent typiquement un complexe moléculaire de coordination et un réactif non métallique. Les premiers, aussi appelés précurseurs métalliques, sont constitués d'au moins un atome métallique entouré par un ou plusieurs ligands organiques. Leurs propriétés dépendent de la nature chimique des constituants et de leur liaison. Le Tableau 1.4 résume les avantages et inconvénients de plusieurs classes de précurseurs métalliques [90].

TABLE 1.4 – Résumé des propriétés des précurseurs métalliques en ALD par grande famille [90]. OR = alcoxydes, NR₂ = amidures et Cp-R = cyclopentadiényles.

	OR	β -dicétonate	NR ₂	Alkyle	Cp-R
Volatilité	-	+	+	+	+
Stabilité thermique	-	+	-	-	+
Réactivité	+	-	+	+	-

Au cours de cette thèse, des précurseurs de classe alkyle et β -dicétonate ont été utilisés. Les alkyles ont la particularité d'être très réactifs, de part leur liaison métal-carbone particulièrement adaptée aux réactions avec l'eau, et volatiles car peu volumineux. Cependant, ils sont limités par leur décomposition à haute température, généralement pyrophoriques et disponibles pour peu d'éléments. En revanche, un grand nombre de précurseurs β -dicétonate existent pour chaque élément. Ceux-ci présentent généralement une meilleure stabilité thermique à haute température grâce

3. Composé s'enflammant spontanément au contact de l'air à température ambiante.

à l'effet chelate de leur double liaison métal-oxygène. Cependant, le grand volume des ligands les rendent moins volatiles. Leur grande stabilité les rendent également peu réactifs, ce qui limite les vitesses de croissance lors de leurs réactions et requiert l'utilisation de co-réactifs très oxydants comme l'ozone ou l'utilisation d'un plasma. Les réactifs non métalliques sont souvent utilisés en tant que co-réactifs. Au cours de cette thèse, l'eau H_2O a été utilisé comme source d'oxygène et le sulfure d'hydrogène (H_2S) comme source de soufre.

1.3.1.4 Réacteurs ALD

Les réacteurs ALD peuvent être classés selon deux grandes familles : les réacteurs temporels et les réacteurs spatiaux [91].

1.3.1.4.1 Réacteur temporel [94]

Dans les réacteurs temporels, le substrat est fixe et les étapes du cycle ALD sont espacées dans le temps. La vitesse de dépôt et le débit de production seront alors limités par les temps de pulse et purge du cycle ALD. Différentes géométries de réacteur temporel existent et peuvent être comparées en fonction de l'écoulement des gaz et/ou en fonction du nombre de substrats qu'ils peuvent contenir :

1. Réacteur à substrat unique, à écoulement transversal (en anglais *cross flow reactor*) (voir Figure 1.17). Les gaz sont injectés dans la chambre de réaction et évacués à la même hauteur via des orifices symétriquement opposés par rapport au substrat. C'est la géométrie la plus simple, permettant de travailler avec de faible volume de chambre. Les deux réacteurs utilisés au cours de cette thèse possèdent cette géométrie.
2. Réacteur à substrat unique, avec une douche de gaz (en anglais *showerhead reactor*). Les gaz proviennent d'injecteurs situés au-dessus du substrat. Un diffuseur possédant de multiples orifices permet leur répartition homogène en surface. L'évacuation des gaz est positionnée sous le porte-substrat. Cette géométrie entraîne un volume de chambre plus important que celui des réacteurs de type "*cross flow*", ce qui nécessite un allongement des temps de cycle.
3. Réacteur pour dépôt sur un lot de substrats (en anglais *batch reactor*). Ces réacteurs peuvent contenir jusqu'à 100-150 substrats et sont adaptés au dépôt ALD en conditions industrielles. L'écoulement est majoritairement transversal, avec des gaz injectés par des orifices situés sur les côtés des substrats. Les inconvénients de ces réacteurs proviennent du grand volume de la chambre de réaction. L'homogénéisation de la température et de l'épaisseur de dépôt nécessitent des temps d'attente très longs qui réduisent le gain de temps associé au dépôt sur un grand nombre de substrats.

Pour ces trois géométries de réacteur, l'énergie permettant d'activer les réactions chimiques est soit de la chaleur, soit provient d'un plasma. Dans le premier cas, les parois du réacteur, ou seulement le substrat, sont chauffées, ce qui favorise les réactions de surface d'un point de vue thermodynamique. Dans le second cas, un plasma est généralement utilisé en complément de la source de chaleur pour activer les réactions. Les espèces très réactives qu'il génère provoquent des réactions impossibles avec un seul apport de chaleur et permettent un abaissement de la température de dépôt de certains matériaux [11].

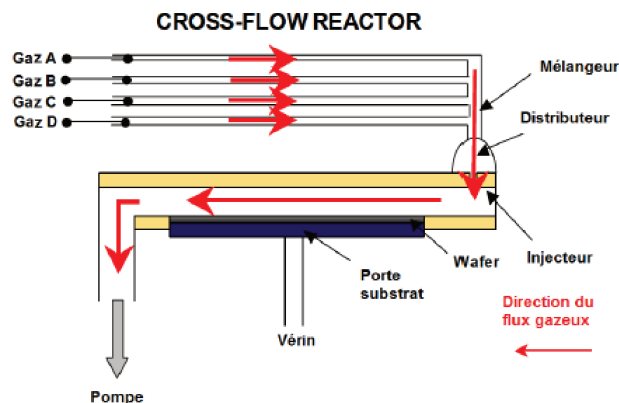
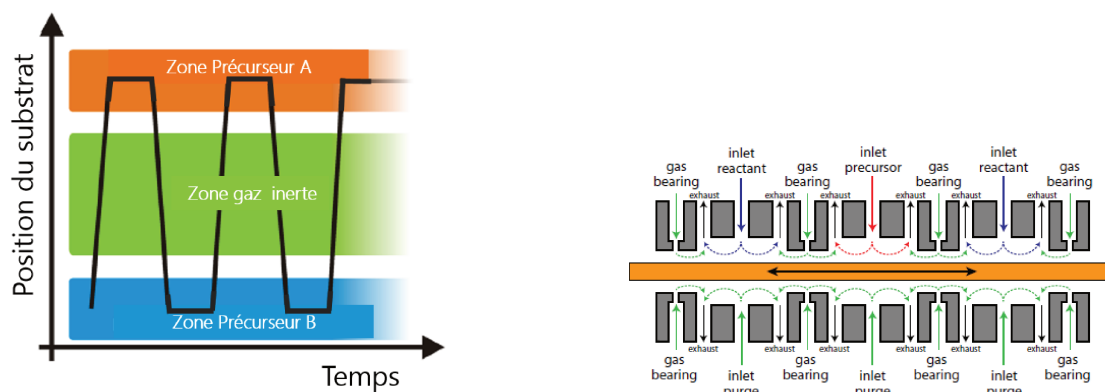


FIGURE 1.17 – Réacteur ALD temporel pour dépôt sur un lot de substrats [11].

1.3.1.4.2 Réacteur spatial (ou SALD) [95]

Dans les réacteurs spatiaux, le substrat se déplace dans des zones séparées spatialement et exposées à un flux continu de gaz (voir Figure 1.18(a)). Le passage d'une zone à une autre correspond au changement d'étape dans un cycle ALD. L'épaisseur de dépôt est donc déterminée par le nombre de déplacement du substrat, ce qui permet d'accroître substantiellement la vitesse de dépôt des matériaux. Les zones sous flux de précurseurs (pulse) sont séparées des zones sous flux de gaz inerte (purge) afin d'éviter leur mise en contact. Ce type de réacteur a la particularité de pouvoir fonctionner à pression ambiante, ce qui peut contribuer à la baisse des coûts de fonctionnement et à l'augmentation du débit de production (gain temporel sur le temps de mise sous vide).



(a) Schéma représentant le concept d'ALD spatial.

(b) Réacteur ALD spatial.

FIGURE 1.18 – (a) Schéma représentant le concept d'ALD spatial; (b) Réacteur ALD spatial conçu par SoLayTec pour être utilisé sur lignes de production [96]. Le substrat se déplace d'avant en arrière sous des injecteurs de gaz (précurseurs et gaz neutre).

Le réacteur commercialisé par l'entreprise SoLayTec (voir Figure 1.18(b)), pour le dépôt de couche de passivation en Al_2O_3 pour l'industrie du photovoltaïque, permet d'atteindre des débits de fabrication de l'ordre de 3000 wafers/h [97]. Des ré-

acteurs spatiaux basés sur le concept "roll to roll" sont aussi développés et visent les applications sur substrats flexibles comme les OLED ou les cellules solaires à couches minces [98]. L'installation d'un module plasma sur des réacteurs spatiaux est possible, en dédiant une zone à une source plasma, mais compliquée du fait de la pression généralement atmosphérique.

1.3.2 Du laboratoire à l'industrie

La découverte de l'ALD peut être attribuée à deux équipes bien distinctes [99][100]. La première est soviétique et a présenté les principes de la technique "molecular layering" dans les années 60. La seconde est finlandaise, menée par Tuomo Suntola, et a présenté les principes de la technique appelée "atomic layer epitaxy (ALE)" dans les années 70. Toutes deux ont cependant initié le même concept de dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés (ALD).

Suntola a débuté ses recherches sur l'ALD par le dépôt de ZnS pour l'élaboration d'une couche mince électroluminescente dédiée à l'application des écrans plats et a breveté son invention [101]. Depuis, d'innombrables matériaux ont été développés pour des secteurs d'activité tels que l'affichage et l'éclairage (LED, OLED, écran, ...) [102][103], la microélectronique (mémoires, transistors, ...) [91][104][105], les micro-systèmes électromécaniques MEMS/NEMS (*Micro/Nano Electrochemical System*), les capteurs (à gaz, photodétecteurs, ...) [106], et l'énergie (les systèmes de conversion et stockages : cellules PV, piles à combustible, batteries, photoélectrolyse de l'eau...) [76][96][103][107][108][109][110] (voir Tableaux 1.5 et 1.6). Le développement des applications émergentes sur les marchés se fait encore en suivant la loi de Moore, c'est-à-dire que la miniaturisation des applications est recherchée (LED, MEMS/NEMS, dispositifs semi-conducteurs à radio fréquence, ...). Les oxydes, nitrures, métaux élémentaires, chalcogénures ou multinaires déposés par ALD sont structurés sous forme de couches minces ou nanolaminaires, majoritairement sur des surfaces planes mais beaucoup recouvrent aussi désormais des topographies complexes, en 3D comme des nanofils, nanotubes, boîtes quantiques, particules et surtout des structures à fort aspect de ratio [77][103][111]. Ces matériaux peuvent satisfaire de nombreuses fonctions telles que celle de couche : barrière, de passivation, d'oxyde transparent conducteur (OTC), photoabsorbant, diélectrique, de fonctionnalisation de surface..., selon l'application désirée.

Le passage de l'ALD de la recherche à la commercialisation à grande échelle de solutions techniques a progressivement été motivé par plusieurs besoins de l'industrie de la microélectronique [91][105][122] :

1. Dès le début des années 2000, la volonté d'augmenter la capacité des condensateurs utilisés dans les mémoires DRAM (*Dynamic Random Access Memory*) a motivé l'utilisation de l'ALD. Leur structure consiste en un empilement diélectrique/électrode/diélectrique, exemple : TiN/Al₂O₃ ($\epsilon_r \approx 9$) ou ZrO₂ ($\epsilon_r \approx 30$)/TiN.
2. L'amincissement de la grille et son oxyde ($\approx 2-3$ nm) dans les transistors MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) ou CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*) a justifié l'emploi de l'ALD pour synthétiser des oxydes métalliques à forte permittivité (*high-k*). Intel a été la première entreprise à l'introduire dans ses lignes de production en 2007 pour former de l'HfO₂ ($\epsilon_r \approx 20$). Le dépôt de cette fine couche d'oxyde nécessite en effet d'uti-

TABLE 1.5 – Les domaines d'applications de l'Atomic Layer Deposition (ALD). "Mat." = matériaux et "Act. Indus." = acteurs industriels. Dans la colonne "Mat.", O, C, N, M correspondent respectivement à oxyde, chalcogénure, nitrure et à métal élémentaire.

Domaines d'applications	Mat.	Références	Act. Indus.
Affichage et Éclairage			
Dispositifs d'affichage électroluminescents	C	[101]	Beneq
Encapsulation de diodes électroluminescentes organiques (OLED) et d'écran AMOLED	O	[102][112]	Samsung, LG
Conception de diodes électroluminescentes (matériaux actifs, OTC, couche barrière,...)	O, C, N	[103]	
Microélectronique		[91][104][105]	
<u>Mémoire</u>			
Condensateurs diélectriques/électrode pour DRAM et SRAM	O, N		Samsung, SK Hynix, Micron
Mémoires non volatiles (PcRAM, FeRAM)	C, O		
<u>Transistors</u>			
Diélectrique de grille à base d'oxyde de haute permittivité (high-k) sur Si pour MOSFET, CMOS ou FinFET (3D)	O		Intel
Diélectrique de grille à base d'oxyde de haute permittivité (high-k) sur Ge, III/V, graphène	O	[113]	Huawei
Grilles métalliques	N		
Espaceurs pour transistors CMOS	N		
<u>Autres applications pour circuits intégrés</u>			
Condensateur de structure MIM pour systèmes analogiques ou radiofréquences	O		
Masquage pour la fabrication de petites structures	O		
Barrières de diffusion, contact et couche d'adhésion pour interconnexions en Cu	M, N, O		
MEMS/NEMS et capteurs			
Têtes magnétiques de lecture/écriture (MEMS/NEMS)	O		ALD Nano-Solutions
Couches sensibles pour capteurs résistifs	O	[106]	
Couche barrière pour contacts électriques	O, N	[106]	

liser une technique permettant un contrôle subnanométrique de l'épaisseur et une température suffisamment faible pour éviter des phénomènes de diffusion. L'ALD était ainsi plus avantageuse que les techniques de MOCVD pour remplacer l'interface Si/SiO₂ formée par oxydation thermique du substrat de Si. La grille peut aussi être synthétisée par ALD. Le TiAlN présente notamment des propriétés de conduction et d'alignement de bandes adéquates pour être déposé sur l'oxyde de forte permittivité.

3. La fabrication des espaceurs des transistors CMOS requiert le dépôt de ma-

TABLE 1.6 – (suite) Les domaines d'applications de l'Atomic Layer Deposition (ALD). Les abréviations "Mat." et "Act. Indus." sont respectivement utilisées à la place de "matériaux" et "acteurs industriels". Dans la colonne "Mat.", O, C, N, M correspondent respectivement à "oxyde", "chalcogénure", "nitrure" et à "métal élémentaire".

Domaines d'applications	Mat.	Références	Act. Indus.
Énergie		[76][103]	
<u>Dispositifs PV</u> (voir Tableau 1.7)	O, C	[96][107][114]	SoLayTech, Levitech, NCD, Beneq
<u>Batteries</u>		[103]	
Encapsulation de microbatteries	O		
Li-ions, Li-S, Na-ions : électrodes nanostructurées	O, C, N	[115]	
Électrolyte inorganique à l'état solide			
<u>Piles à combustible (SOFC, PCFC)</u>		[76][103][110]	
Électrolytes et interfaces	O		
Électrodes, catalyseur et collecteur de courant	O, M		
Revêtements pour électrode	O		
<u>Photo-électrolyse</u>		[109]	
Applications émergentes			
Textile (fonctionnalisation de surface, encapsulation, couche conductrice)	O, N	[116][117]	
Catalyse	O, N	[118]	
Thermoélectricité	O, C	[76]	
Médical		[119]	
Environnement (systèmes membranaires, biocapteurs)		[106]	
Joaillerie	O	[120][121]	Beneq, Picosun

tériaux denses (sans trous et sans amincissement local), uniformes, de composition contrôlée et à faible température. La méthode PEALD répond à ces pré-requis et sert à la synthèse de Si_3N_4 et/ou SiBCN pour remplir cette fonction.

- La limite physique spatiale du procédé de lithographie peut être surpassée grâce au procédé ALD. Des couches de SiO_2 synthétisées par PEALD à partir d'un précurseur de Si d'aminosilane et d'un mélange O_2/Ar permettent la formation de structures de taille infime, de l'ordre de l'épaisseur des couches ALD. Ces structures servent de masques pour la réalisation de gravures de haute précision.

L'ALD est maintenant utilisé à échelle industrielle dans d'autres secteurs d'activités comme celui de l'affichage. Samsung et LG, deux des plus grands fabricants d'écrans, utilisent l'ALD pour encapsuler les OLEDs (*Organic Light Emitting Diodes*). La

solution de LG consisterait en une multicouche du type ALD/polymère/ALD comportant des couches ALD d'oxydes [102]. Dans le domaine de l'énergie, le dépôt d' Al_2O_3 permet de réaliser une couches passivante pour des cellules solaires à base de Si cristallin. Ce dernier point sera évoqué plus largement dans la prochaine section sur les intérêts actuels et futurs de l'ALD dans l'industrie photovoltaïque.

L'avenir à moyen terme, semble réserver une belle place à l'ALD dans l'industrie. En effet, la prochaine génération de technologies mémoire comme les PCRAM (*Phase Change Random Acces Memory*) requiert des couches conformes, contrôlées en composition et épaisseur. Elle s'oriente vers l'utilisation de matériaux chalcogénures, dans le système Ge-Sb-Te ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeTe,...), déposés par ALD plutôt que par PVD. La demande en nouveaux oxydes à forte permittivité continue de croître avec l'utilisation de semi-conducteurs de meilleures mobilités électriques que le Si comme le Ge ou les III/V, et par l'arrivée des composants FinFET (*Fin Field Effect Transistor*) à architecture complexe en 3D. L'élaboration des interconnexions entre composants fait de lignes métalliques de Cu pourrait être facilitée par le dépôt ALD de couches d'accroche (Cu, Ru) et de couches barrières (TiN, TaN_x , Co) [91].

L'analyse des titres des publications récentes sur l'ALD indique une nette tendance à la hausse de la recherche sur les applications en lien avec l'énergie [123]. Outre le domaine du photovoltaïque, les applications servant au stockage de l'énergie comme les batteries [103] et les piles à combustible [76][103][110] ont un intérêt croissant pour l'ALD. Pour finir, parmi les applications émergentes citées dans le Tableau 1.6, on retrouve les domaines du textile [116], du médical [119], de la joaillerie [121], de la catalyse [118], de la thermoélectricité [76] et de l'environnement [106]. Le besoin de l'ALD passe par la nécessité d'obtenir des dépôts conformes sur des surfaces nanostructurées, rugueuses ou à fort aspect de ratio, et/ou à basse température.

1.3.3 La place de l'ALD dans l'industrie photovoltaïque, potentialités actuelles et futures

La place de l'ALD dans l'industrie PV est récente et profite du retour d'expérience de son emploi dans le secteur de la microélectronique. Cette méthode de dépôt s'est implantée dans les usines de production de modules solaires à base de silicium cristallin. Elle permet la réalisation de couche d' Al_2O_3 passivante en face arrière des cellules PERC (*Passivated Emitter Rear Contact*). En effet, il a été démontré qu'une fine couche (≈ 10 nm) de ce matériau permet de réduire la densité de défaut à l'interface Si/ SiN_x [76]. Une augmentation du rendement allant de 0,2 à 1 % est soulignée par rapport au dépôt de type PECVD [124][125]. Ainsi, des réacteurs spatiaux SALD (à P_{amb}) visant le dépôt de cette couche sont maintenant intégrés à la chaîne de production pour la fabrication en grand volume de cellules de type PERC. Son utilisation reste néanmoins marginale comparée au dépôt par PECVD, et d'après certaines prévisions est amenée à le rester pour des questions de coûts (voir Figure 1.19).

Au niveau académique, de nombreux dépôts ALD ont été recensés pour chaque technologie du PV (voir Tableau 1.7). Nous en citons ici une partie :

1. **III/V** : d'un point de vue chronologique, l'ALD, encore appelé ALE, a tout d'abord été envisagé pour le dépôt de couches minces III/V telles que le GaAs [129], l'AlGaAs ou l'AlAs [130] de plusieurs centaines de nanomètres, sans

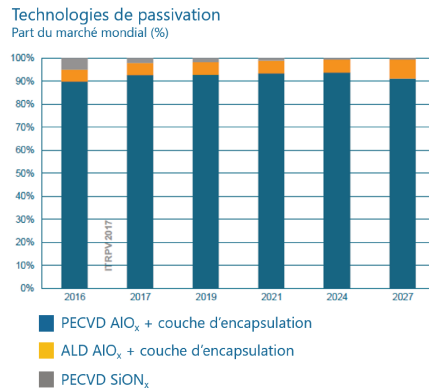


FIGURE 1.19 – Prédiction des parts de marché des différentes technologies de passivation de la face arrière des cellules en silicium cristallin (d’après ITRPV 2017 [126]).

toutefois pouvoir concurrencer la technique de dépôt MOCVD.

2. **c-Si** : outre la couche de passivation en Al_2O_3 , d’autres couches pourraient être déposées par ALD dans les futures architectures des cellules c-Si, comme des OTC ($\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$, ZnO dopé), des couches sélectives de porteurs (pour électrons : TiO_2 ; pour trous : MoO_x , WO_x , VO_x) et des couches à effet tunnel (SiO_2) [76].
3. **Pérovskites** : cette technologie émergente requiert des couches denses, conformes, sans trous et pouvant être synthétisées dans des conditions douces pour éviter la décomposition de l’absorbeur [136]. L’ALD répond à ces critères et pourrait permettre à ce type de cellule qui s’oriente vers le tout inorganique, de se passer de la couche sélective en trous de Spiro-MeOTAD, chère, peu stable et difficile à synthétiser. Pour la remplacer, les oxydes NiO et Cu_xO sont envisagés. La couche sélective en électrons consiste, dans la structure originelle, en un empilement de TiO_2 mésoporeux et compact. Pour aussi le remplacer et obtenir une structure plane, le dépôt par ALD d’oxydes comme le SnO_2 ou le ZnO [137], ou de nitrures comme le CuSCN est intensément étudié.
4. **Organique ou cellules à architecture nanostructurée** : des couches barrières et d’encapsulation sont reportées. L’ Al_2O_3 est principalement utilisée car elle a une très faible perméabilité à l’oxygène et l’eau. La sensibilisation de surface de cellules solaires à base de boîtes quantiques (QDSSCs pour *Quantum Dots Sensitized Solar Cells*) fait appel à la grande conformité du dépôt par ALD. En effet, des structures à forte porosité ou sous la forme de nanofils servent de substrat. L’ALD offre aussi l’avantage de pouvoir les recouvrir de nanoparticules, après seulement quelques cycles de dépôt, grâce à une croissance de type Volmer-Weber avec formation d’îlots (voir Partie 1.3.1.2.3) [79].
5. **Couches minces** :
 - (a) Couche tampon : l’ALD est majoritairement employé dans les cellules solaires à couches minces pour la réalisation de couches tampon [133]. Ses caractéristiques nécessaires : sa finesse (10 à 50 nm), l’absence de trous et une interface avec l’absorbeur requérant le moins de défauts, permettent en effet d’envisager son dépôt par ALD *versus* la pulvérisation cathodique, la MOCVD, le bain chimique ou l’ILGAR. Jusqu’à présent,

TABLE 1.7 – L'Atomic Layer Deposition (ALD) dans l'application PV. Dans la colonne "Mat." pour matériaux, O correspond à "oxyde", C correspond à "chalcogénure" et P à "pnictogène".

Technologie PV / Fonctions	Mat.	Références
Cellules à base de silicium cristallin (c-Si)		[76]
Couche de passivation	O	[127]
Couche transparente conductrice (OTC) pour cellules à hétérojonction	O	[128]
Couche à effet tunnel, couche sélective pour porteurs libres	O	
Couche anti-reflet	O	
Cellules à base matériaux III/V		
Couche absorbeur	P	[129][130]
Cellules à couches minces (CIGS, CdTe, CZTS)		[96][107]
Couche absorbeur	C	[76][80][131][132]
Couche tampon	C, O	[51][133]
Couche fenêtre (OTC)	O	[51][12]
Couche intermédiaire	O	[134]
Couche d'encapsulation	O	[135]
Couche de passivation de surface	O	[73]
Cellules à base de pérovskites		[136]
Couche sélective pour porteurs libres	O	[137]
Couche de passivation de surface	O	[138]
Couche transparente conductrice (OTC)	O	[139]
Couche d'encapsulation	O	[140]
Cellules organiques		
Couche barrière	O	
Couche d'encapsulation	O	[141]
Cellules à architecture nanostructurée		[108][111][142]
Couche absorbeur pour boîte quantique	C, O	[79][86][143]
Couche de passivation pour DSSCs and QDSSCs		
Couche barrière	O	

de nombreux matériaux binaires et ternaires déposés par ALD, oxydes et chalcogénures ont été reportés dans la littérature comme pouvant remplir cette fonction dont pour les principaux : ZnS [144], ZnSe [145], In₂S₃ [146], ZnIn_xS_y [147], In₂(S,O)₃ [148], (Zn,Sn)O [67], (Zn,Mg)O [63][149] et Zn(O,S) [63][150].

- (b) Couche fenêtre : le dépôt de la couche OTC par ALD a fait l'objet de nombreux travaux : i:ZnO [151], ZnO:Al [151], (Zn,Mg)O [71] et ZnO:B [152]. Néanmoins, d'autres techniques de dépôt, MOCVD et pulvérisation cathodique, lui sont préférées car elles permettent d'obtenir de meilleures cellules pour généralement un plus faible temps de dépôt.
- (c) Couche de passivation : Vermang et al. ont développé, en partie par ALD, des nanopoints de contact en face arrière de l'absorbeur CIGS [153][73]. Ce concept est importé de la technologie c-Si, il permet à la fois de réduire

la vitesse de recombinaisons des porteurs et d'augmenter la réflectivité des photons à l'interface CIGS/Mo et donc leur chemin parcouru dans la couche de CIGS. Grâce à des plots en MgF_2 évaporé, recouvert d'une fine couche d' Al_2O_3 déposée par ALD, des rendements encourageants (13,5 %) sont obtenus pour des absorbeurs CIGS ultrafins (385 nm) (contre 9,1 % pour des contacts non passivés).

- (d) Couche intermédiaire : dans une démarche d'ingénierie des interfaces, Löckinger et al. ont étudié l'intérêt d'ajouter une couche de TiO_2 à grand gap à l'interface entre une couche tampon de CdS (bain chimique) et une couche fenêtre en ZnO:Al dans les cellules CIGS [134]. Grâce à cette fine couche de TiO_2 (15 nm), l'épaisseur du CdS peut être diminuée (jusqu'à 10 nm). La réduction de l'absorption en face avant contribue à une augmentation du J_{sc} , mais celle-ci s'accompagne d'une diminution du FF.
- (e) Absorbeur : La synthèse des absorbeurs de structure chalcopirite est aussi étudiée, comme celle du CdTe depuis les années 80 [132] ou celles plus récente du SnS [154], du CuSbS_2 [155] et du $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) [131]. Thimsen et al. reportent la formation de ce composé quaternaire par ALD en utilisant deux méthodes. La première consiste en la formation d'un empilement des matériaux binaires (substrat/ $\text{Cu}_2\text{S}/\text{SnS}_2/\text{ZnS}$), puis par une étape de recuit (sous atmosphère d'Ar, à 450 °C pendant 2h) afin de faciliter la diffusion des espèces. La deuxième consiste en l'utilisation d'un supercycle permettant de mixer les espèces directement durant le procédé de dépôt. Dans les deux cas, la difficulté a été de trouver l'ordre adéquat du dépôt des binaires afin d'éviter les modes de croissance défectueux comme l'inhibition de la nucléation (Cu_2S sur SnS_2), les échanges ioniques en phase gazeuse (Cu_2S sur ZnS) ou l'instabilité de phase (SnS_2 déficient en S quand il est déposé sur quartz ou sur un empilement quartz/ZnS). Pour la structure CIGS, dans un premier temps, des travaux ont démontré la faisabilité du dépôt du ternaire CuInS_2 (CIS) [156]. Associé avec une nanostructure de TiO_2 , il forme une hétérojonction au rendement de conversion de 4 % [157]. Cette étude fut la base de la création d'un brevet [158] maintenant abandonné⁴. Plus récemment, le CIS a été déposé à basse température : 150 °C avec des précurseurs non halides [80].

1.4 Vers une cellule chalcogénure "tout-ALD"

1.4.1 Intérêt de la cellule chalcogénure "tout-ALD"

L'objectif de cette thèse est d'utiliser les atouts de la technique ALD pour la synthèse de matériaux utiles dans les futures générations de cellules solaires en couches minces $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ (CIGS). Elle vise particulièrement à explorer le concept de la cellule chalcogénure "tout-ALD". Ce terme désignera les cellules de type CIGS avec l'absorbeur et la face-avant complète déposés par ALD. Jusqu'à présent, la synthèse de ce type de cellule n'a pas été reportée.

Dans cette partie, nous expliquons comment l'ALD et ce projet de thèse peuvent

4. Il était détenu par l'entreprise californienne Nanosolar qui a fermé en 2013.

s'insérer dans une problématique plus générale d'amélioration des cellules solaires CIGS. Elle est schématisée sur la Figure 1.20.

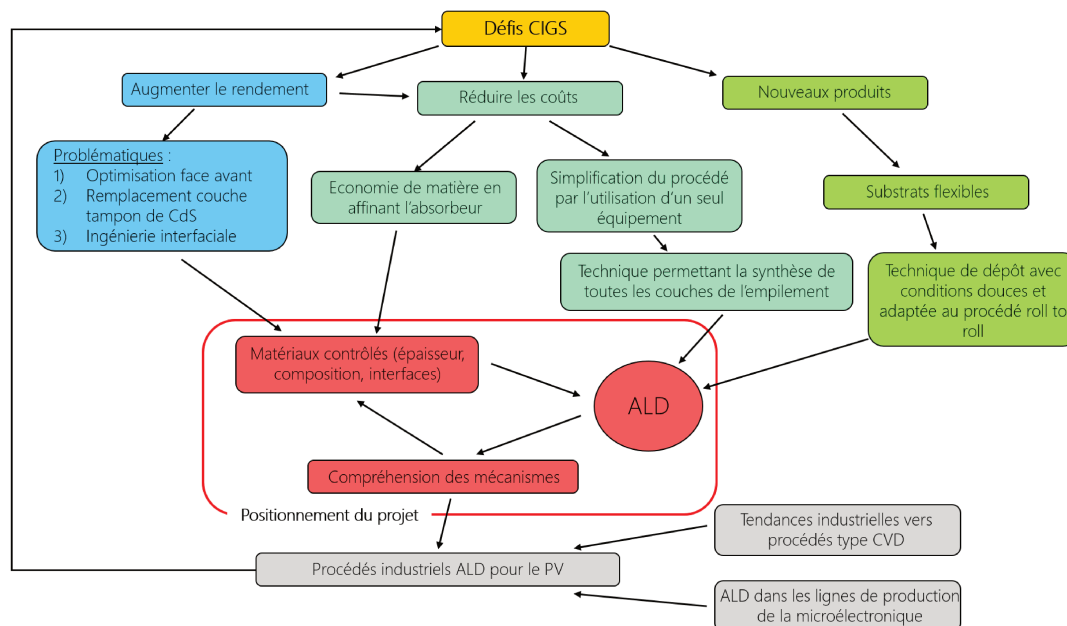


FIGURE 1.20 – Contexte de la problématique du sujet de thèse et enjeux scientifiques.

1.4.1.1 Défis de la technologie CIGS

Comparée à la technologie c-Si, l'industrialisation des cellules CIGS n'a pas atteint pour l'instant le même niveau de maturité. Les modules CIGS sont encore plus chers à produire et ont un rendement inférieur à ceux de la technologie c-Si (voir Partie 1.1.5). Pour augmenter sa compétitivité et s'implanter durablement sur le marché, trois principaux défis doivent être relevés par la technologie CIGS (voir Figure 1.20) :

1. augmenter le rendement.
2. réduire les coûts du procédé de synthèse.
3. développer de nouveaux produits pour de nouveaux marchés.

Nous allons maintenant détailler les conditions d'atteinte de ces objectifs :

1. L'amélioration du rendement est l'objectif principal des activités de recherche et c'est aussi un levier pour abaisser le prix d'un module (prix en €/Wc). Plusieurs problématiques technologiques doivent être résolues, comme l'optimisation de la face-avant (voir Partie 1.2).
2. La réduction des coûts industriels est nécessaire pour rendre la technologie CIGS plus compétitive face aux cellules solaires en c-Si. Pour un coût de main d'oeuvre constant, cette réduction peut s'orienter vers deux stratégies :
 - économiser les ressources.
 - simplifier le mode de production pour le rendre plus efficace et moins cher.

Premièrement, les matières premières utilisées pour synthétiser l'absorbeur de CIGS, comme l'In (320 \$/kg, 0,25 mg/kg), le Ga (208 \$/kg, 19 mg/kg) et le Se (54 \$/kg, 0,05 mg/kg) sont rares dans la croûte terrestre et chères comparées au Si (15 \$/kg, 282 g/kg) [159][160]. L'Union Européenne (UE) continue d'ailleurs, en 2017, de classer l'In et le Ga parmi les matières premières critiques [161]. Ce classement est basé sur les risques d'approvisionnement et sur l'importance économique de ces éléments. La Commission recommande alors vivement la mise en place d'une démarche d'économie circulaire intégrant la phase de recyclage en fin de vie des produits contenant ces éléments [161]. De plus, elle incite à réduire leur usage dans les produits en nécessitant pour leur conception. L'industrie des cellules PV à couches minces (CIGS, CIS ou CdTe) consomme respectivement 8 % de l'In et 5 % du Ga importés dans l'UE. L'amincissement de la couche de l'absorbeur CIGS, si elle ne s'accompagne pas d'une perte de rendement, serait ainsi bénéfique d'un point de vue financier, environnemental et géopolitique pour les entreprises de l'UE. En outre, les moyens de production seraient moins longtemps sollicités, ce qui permettrait un gain en productivité. Cette raison explique pourquoi, aujourd'hui, certains projets s'attellent à amincir l'absorbeur CIGS [39][47] (voir Figure 1.11). Deuxièmement, plusieurs méthodes de dépôt sont généralement employées pour synthétiser toutes les couches de l'empilement des cellules solaires CIGS ce qui complique et rend coûteux leur production (voir Partie 1.2). Certains projets de recherche visent ainsi à adapter le procédé de fabrication des cellules CIGS pour l'industrie, en utilisant par exemple un seul équipement pour réaliser tous les dépôts. Cet équipement peut être à faible coût et à pression atmosphérique comme des bains chimique et d'électrodépôt [162] ou rapide et sous-vide comme un bâti servant à la pulvérisation cathodique [163]. Dans tous les cas, il doit avoir une grande productivité, c'est-à-dire un débit volumique de films (épaisseur \times surface) important. Le dépôt sur de grandes surfaces est ainsi désiré. Les méthodes de synthèse par CVD n'ont pas encore été testées malgré la tendance de la filière PV à s'orienter vers de telles méthodes, à l'instar de Solar Frontier, figure de proue de la filière industrielle du CIGS, qui s'oriente vers la synthèse de couches fenêtre en ZnO:B par MOCVD [63]. Parmi les méthodes en phase gazeuse, l'ALD est une technique alternative qui sous l'aspect SALD suscite l'intérêt de l'industrie PV [97]. De plus, les réacteurs ALD de type *batch* sont aussi intéressants puisqu'ils permettent le dépôt sur un grand nombre de films simultanément (= grande surface de dépôt).

3. Pour se différencier de la technologie c-Si, les modules CIGS ont de nombreux atouts (voir Partie 1.1.5). Parmi eux, il y a la possibilité de concevoir des modules sur substrats flexibles, en utilisant des procédés industriels rapides comme le procédé *roll-to-roll*. Le marché des modules sur substrat souple est très porteur. L'aptitude des modules à s'intégrer aux surfaces courbes intéressent les domaines du transport et du bâtiment [31]. Leur légèreté permet aussi d'envisager des applications dans les domaines du textile, de l'aéronautique et de l'aérospatial [31]. La synthèse des cellules CIGS sur substrats flexibles, comme ceux en polyimide, nécessitent cependant une technique de dépôt avec des conditions douces (faible température) [37].

Nous allons maintenant discuter des aptitudes de l'ALD pour relever ces défis.

1.4.1.2 Aptitudes de l'ALD

Comme nous l'avons vu précédemment (voir Partie 1.3.3), l'aptitude de l'ALD à déposer les couches de la face-avant des cellules CIGS a maintes fois été démontrée [11][12][51][164]. Ses caractéristiques sont adaptées pour contrôler finement l'épaisseur et la composition des couches, ce qui permet la synthèse d'empilements de films uniformes avec une flexibilité d'ingénierie d'interfaces. Des cellules CIGS à haut-rendement (avec un absorbeur épais) ont ainsi pu être élaborées. Le Tableau 1.8 référence les meilleures cellules dont au moins une couche est déposée par ALD.

TABLE 1.8 – Meilleures cellules reportées dans la littérature avec un absorbeur CIGSe épais et avec au moins une couche déposée par ALD (indiquée(s) par ¹). e = épaisseur ; * = présence d'une couche anti-reflet.

Couche tampon	e (nm)	E_g (eV)	Couche fenêtre	η (%)	V_{oc} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	Ref
In ₂ S ₃ ¹	31	2,7-2,8	i:ZnO/ ZnO:Al	16,4	665	31,5	78	[146]
(Zn _{0,81} ,Sn _{0,19})O ¹	13	3,3	i:ZnO/ ZnO:Al	18*	684	35,2	74,9	[67]
(Zn _{0,8} ,Mg _{0,2})O ¹	>100	3,6	i:ZnO/ ZnO:Al	18,1*	668	35,7	75,7	[149]
Zn(O _{0,67} ,S _{0,33}) ¹	50	3,11	i:ZnO ¹ / ZnO:B	19,8	715	36,5	75,8	[65]
Zn(O,S,OH)	?	?	(Zn,Mg)O ¹ / ZnO:B	22,8* ²	711	41,4	77,5	[63]

²le rendement de la cellule n'a pas été certifié par un organisme indépendant donc ne correspond pas au rendement maximal officiel.

La faible vitesse de dépôt de cette technique, liée à la nécessaire séparation temporelle des étapes du cycle, était initialement un obstacle à son industrialisation. Aujourd'hui, l'utilisation de réacteurs de type *batch* ou de réacteurs de type SALD permet de surpasser ce défaut (voir Partie 1.3.1.4). L'intégration de l'ALD sur une chaîne de production de cellules CIGS est ainsi déjà envisagée. En effet, plusieurs fabricants conçoivent des réacteurs appropriés au dépôt de couche tampon par SALD, notamment pour le Zn(O,S) à pression atmosphérique [98]. Le dépôt sur substrats flexibles par un procédé *roll-to-roll* est, entre autres, possible. Outre la volonté de remplacer le CdS dans l'architecture de la cellule [31], l'utilisation de l'ALD (non spatial) à cette étape permettrait d'avoir un procédé entièrement sous vide. Jusqu'à présent, le CdS étant déposé par bain chimique, le vide doit être « cassé » entre le dépôt de l'absorbeur et de la couche fenêtre sur la ligne de production. Cela n'est pas souhaitable car durant le temps de transfert à l'air libre la cellule peut être contaminée.

L'ALD est majoritairement employé pour réaliser des dépôts de faibles épaisseurs (≤ 50 nm). Son aptitude à synthétiser des matériaux plus épais servant d'absorbeur dans les cellules solaires a aussi été récemment démontré, comme pour les chalcogénures suivants : SnS (400 nm) [154], CuInS₂ (300 nm) [80][156], CuSbS₂ (100 nm) [155]. La réalisation d'une cellule solaire chalcogénure de type CIGS "tout-ALD",

avec un absorbeur ultrafin et dans des conditions douces ($T < 400$ °C) paraît ainsi possible. Ce concept permet d'envisager la synthèse de cellules CIGS (absorbeur et face-avant) par une seule technique et en minimisant la consommation en éléments rares et chers (In, Ga). Cependant, la faible vitesse de dépôt de l'ALD paraît être un inconvénient pour l'absorbeur et l'OTC d'épaisseurs supérieures à 100 nm. Il s'agit d'une limite que nous essayerons de dépasser dans ce projet.

1.4.2 Démarche du projet

Notre projet vise à prouver que l'ALD peut être utilisé pour synthétiser les trois couches supérieures des cellules solaires CIGS : absorbeur, couche tampon et couche fenêtre, et les combiner pour créer une cellule fonctionnelle prouvant la fonctionnalité de ce concept. L'importante limite de l'ALD étant sa vitesse de dépôt, le choix de s'orienter vers des absorbeurs ultrafins de l'ordre de la centaine de nanomètres nous a paru évident. Pour réaliser nos cellules, nous utiliserons un substrat de verre sodocalcique recouvert du contact arrière standard en Mo. Le remplacement de ce dernier par un OTC de type p déposé par ALD ne sera pas discuté dans ce projet de thèse, bien qu'il ait déjà fait l'objet de travaux dans notre laboratoire [165].

A long terme, ce projet pourrait inclure le dépôt par ALD d'autres couches permettant l'amélioration des cellules CIGS comme celles utiles à l'ingénierie optique (nanopoints de contact composés d' Al_2O_3 en face arrière [73] (voir Figure 1.11)). L'aptitude de l'ALD à contrôler finement la composition dans des matériaux multinaires via la stratégie du supercycle pourrait également être exploitée pour l'élaboration d'un gradient de Ga dans l'absorbeur CIGS. Pour finir, le dépôt sur un substrat flexible pourrait aussi être envisagé, grâce aux conditions douces de dépôt de l'ALD.

Le dépôt en continu des trois couches, soit sans casser le vide, fait partie de nos objectifs. Nous avons donc décidé de travailler essentiellement avec un seul réacteur. Il s'agit du Beneq TFS-200, un réacteur temporel, pré-industriel. L'utilisation d'un second réacteur, l'ASM F-120, a cependant été nécessaire pour réaliser l'absorbeur en CuInS_2 . Ils seront tous deux présentés dans la prochaine partie.

La démarche global de ces travaux de thèse a consisté à alterner les études matériaux et les études cellules. Nous avons successivement développé chacun des matériaux : oxydes et sulfures, dans le réacteur Beneq TFS-200, en optimisant si besoin les programmes de dépôt et les propriétés des films. Nous avons caractérisé ces derniers par de nombreux outils analytiques (DRX, spectrophotomètre, effet Hall, MEB/EDS...). La compréhension des mécanismes réactionnels lors de la synthèse par ALD, via l'étude *in situ* avec une microbalance à quartz, représente aussi une grande partie de notre travail. En parallèle, nous avons intégré les couches une à une dans l'empilement des cellules solaires CIGS, que nous avons testées pour valider leur fonctionnement. Pour finir, nous présentons une cellule solaire de type CIGS "tout-ALD".

1.5 Dispositifs expérimentaux utilisés

1.5.1 Introduction

Parmi les dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette thèse, il est approprié d'introduire ceux qui contribuent le plus à l'originalité de nos travaux, soient ceux propres au dépôt de couches minces par ALD. Ils font ainsi l'objet d'une présentation détaillée dans cette sous-partie. Les moyens plus conventionnels, principalement des outils de caractérisations de couches minces, tels que les techniques analytiques basées sur l'utilisation des rayons X, les méthodes de mesures électriques, la spectroscopie UV-visible-IR, la microscopie électronique et la microanalyse EDS sont, en partie, succinctement présentés en annexe (voir Annexe A).

Les dépôts de couches minces d'oxydes et de sulfures présentés dans les prochains chapitres ont été réalisés dans deux réacteurs ALD à écoulement transversal : ASM Microchemistry F-120 et BENEQ TFS-200. Leurs caractéristiques techniques sont décrites, en particulier, le mode de transport des précurseurs solides qui constitue une différence notable entre les deux réacteurs. Nous expliquerons aussi l'utilisation que nous en avons fait. Le suivi de la croissance de certains matériaux a été rendu possible par l'utilisation d'une microbalance à quartz (QCM), outil de caractérisation *in situ* dont le principe de fonctionnement et la qualification seront présentés. Une présentation des substrats utilisés et de leurs procédures de préparation est consultable en annexe (voir Annexe A).

1.5.2 Réacteur ALD - ASM Microchemistry F-120

Le réacteur ALD ASM Microchemistry F-120 (simplifié en ASM F-120) est un réacteur thermique en quartz à écoulement transversal. Il a été conçu par la société finlandaise ASM Microchemistry Ltd au début des années 90 et fut le premier réacteur ALD à avoir été commercialisé [99]. C'est un réacteur de laboratoire axé recherche.

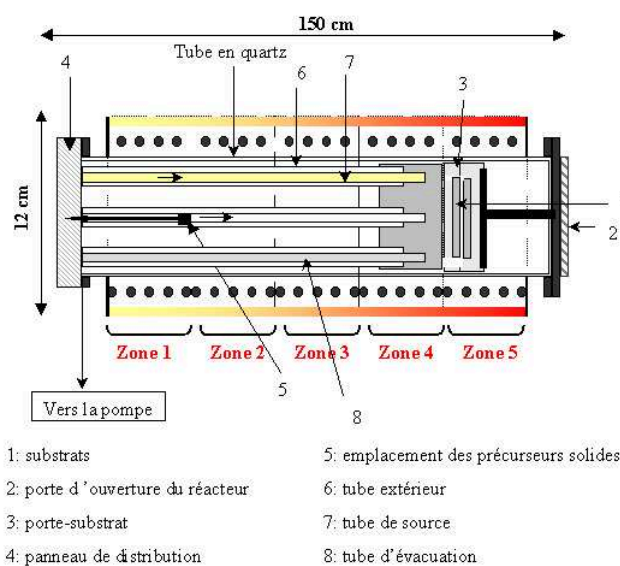


FIGURE 1.21 – Schéma expérimental du réacteur ASM F-120 [166].

Il s'agit d'un réacteur tubulaire à parois chaudes de 120 mm de diamètre et de

1,5 m de long qui peut contenir deux substrats de taille 5 cm x 5 cm mis face à face en position verticale (voir Figure 1.21). Le transport des précurseurs est assuré via des tubes en verre reliant le distributeur de gaz à la chambre de réaction où se trouvent les substrats. La partie du réacteur contenant ces tubes et la chambre sont chauffées par effet Joule grâce à une résistance chauffante. Elle est subdivisée en 5 zones, séparées par des plaques métalliques réfléchissantes. Ces zones peuvent être chauffées à différentes températures allant de la température ambiante jusqu'à 265 °C pour la zone 1, 330 °C pour la zone 2, 380 °C pour la zone 3, 420 °C pour la zone 4 et 550 °C pour la zone 5. Les températures sont ajustées de sorte à avoir un gradient de température positif entre la zone 1 et la zone 5. La pression dans la chambre de réaction est maintenue entre 1 et 6 mbar.

Ce réacteur permet l'utilisation de précurseurs liquides, solides et gazeux. Au maximum, six peuvent être simultanément employés. Les précurseurs gazeux (ex : H₂S) et liquides (ex : TMA, DEZ, H₂O) suffisamment volatiles sont stockés dans des bouteilles ou bulleurs connectés aux lignes du réacteur via des détendeurs et électrovannes. Les précurseurs liquides et solides (ex : In(acac)₃, Cu(acac)₂) peu volatiles sont placés en petite quantité dans une nacelle en verre, elle-même insérée dans un des tubes en verre du réacteur et positionnée dans la zone de chauffage désirée (voir Figure 1.21). En conditions de dépôt, ces derniers précurseurs sont acheminés vers la zone contenant les substrats (zone 5) par un gaz porteur. Il s'agit de l'azote de qualité 6N (99,9999 %) fournis par Air Liquide dans notre cas. Pendant les pulses, le transport des précurseurs jusqu'aux substrats est activé par l'ouverture d'électrovannes. Elles commandent soit l'entrée d'un précurseur (gaz ou liquide) externe au réacteur, soit l'entrée du gaz vecteur assistant le transport des précurseurs (solide ou liquide) placés dans les nacelles (voir Figure 1.22). Pendant les purges, le transport des précurseurs jusqu'aux substrats est bloqué par un rideau d'azote. Le pilotage des électrovannes s'effectue via un programme informatique défini en fonction de l'objectif de dépôt. Pour une description plus détaillée du réacteur, nous renvoyons le lecteur vers la thèse de Yousfi et al. [164].

La conception en quartz de la chambre du réacteur ASM F-120 le rend adapté à l'utilisation de composés chlorés et fluorés. Entièrement démontable et nettoyable par voie chimique, il est aussi adapté à la synthèse de nouveaux matériaux. Il a notamment permis, dans le cadre des activités de l'IRDEP, la réalisation de CuInS₂ à haute température ($T_{dep} = 350-450$ °C) à partir de précurseurs chlorés puis à basse température ($T_{dep} = 150$ °C) à partir de précurseurs β -diketonates [80]. Ces travaux seront repris dans le cadre de cette thèse pour la réalisation de notre absorbeur (voir Chapitre 4).

1.5.3 Réacteur ALD - Beneq TFS-200

1.5.3.1 Le réacteur

Le réacteur Beneq TFS-200 est un réacteur thermique à écoulement transversal en acier inoxydable. Il a été conçu par l'entreprise finlandaise Beneq Oy et est principalement dédié aux travaux de recherche et de R&D. Comparé au réacteur ASM F-120, il s'agit d'un réacteur pré-industriel. Personnalisable, il peut intégrer un module plasma, une chambre de chargement et des outils de caractérisation *in situ* (ellipsomètre, QCM, ...).

Les gaz sont introduits dans la chambre de réaction puis en sont évacués, par deux

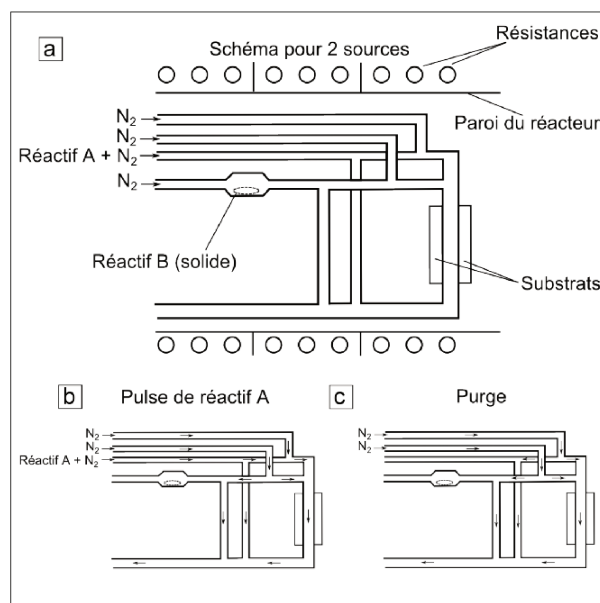


FIGURE 1.22 – Représentation schématique du système de distribution des gaz dans le réacteur ASM F-120 pour deux réactifs dont un sous forme solide [12]. (a) Schéma global; (b) Cas d'un pulse de réactif A; (c) Cas d'une purge.

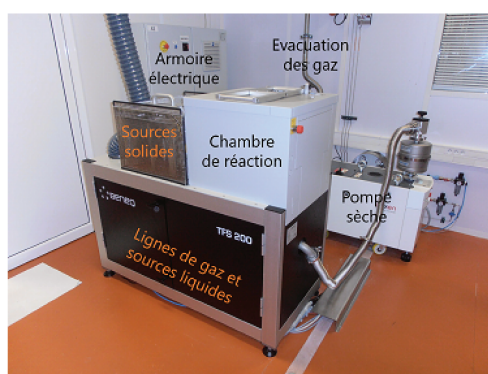


FIGURE 1.23 – Photo du réacteur Beneq TFS-200 et équipements associés.

trous diamétralement opposés. A l'intérieur de la chambre, ils passent à travers une plaque métallique comportant des trous également espacés, permettant au flux d'être homogènement distribué au-dessus du substrat (voir vue de dessus sur la Figure 1.24). La chambre de réaction est à parois chaudes, chauffées par des résistances ($T_{max} = 500\text{ °C}$), et est généralement maintenue en conditions de dépôt à une pression d'environ 1 mbar. Elle est isolée de l'extérieur par une chambre à vide maintenue à une pression d'environ 10 mbar. La chambre de réaction possède un plateau pouvant accueillir des substrats de taille jusqu'à $15,6\text{ cm} \times 15,6\text{ cm}$ (voir vue du dessus sur la Figure 1.24), un couvercle le recouvre et limite le volume de la chambre à 0,48 L. Au cours de cette thèse, un dispositif à microbalance à quartz a été installé (voir Partie 1.5.4.4) et son utilisation a nécessité l'emploi d'un couvercle plus grand, augmentant le volume de la chambre de réaction à 1,44 L (voir vue de côté sur Figure 1.24). Ce triplement du volume n'est pas sans conséquence car la saturation de la chambre de réaction nécessite alors une quantité plus importante de réactif, ce qui peut contraindre à l'augmentation des temps de pulse mais surtout

nécessite d'accroître les temps de purge afin d'évacuer toutes les espèces du volume de la chambre. Cette problématique est ultérieurement discutée dans les chapitres correspondant aux dépôts d' In_2S_3 , de Cu_xS et de CIS.

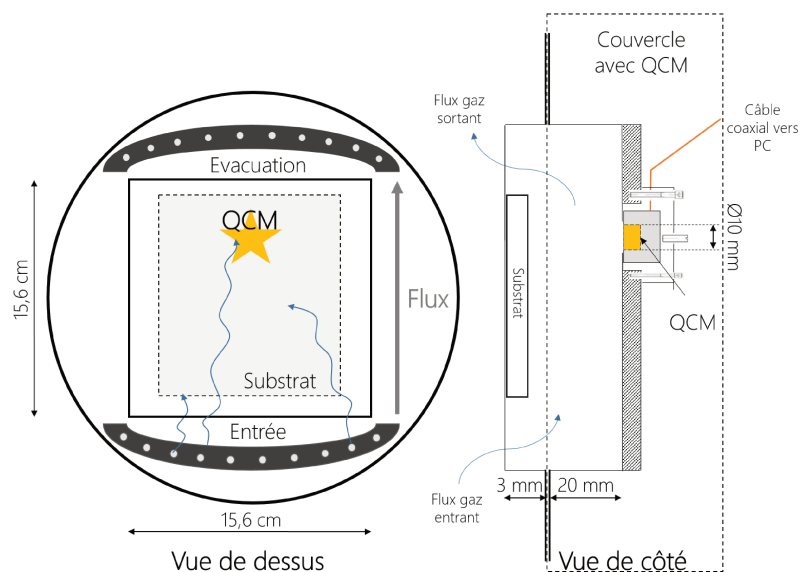


FIGURE 1.24 – Représentation de la chambre de réaction du réacteur Beneq TFS-200 en vue de dessus et vue de côté. Sur la vue de côté, le couvercle permettant l'utilisation de la QCM est schématisé.

Un avantage majeur du réacteur Beneq TFS-200 est sa capacité à être raccordé à un grand nombre et une grande variété de précurseurs en même temps. En effet, il est connecté à 4 lignes pour précurseurs sous forme gazeuse, 3 lignes (4 au maximum) reliés aux bulleurs pouvant contenir des précurseurs liquides dont 2 qu'il est possible de chauffer ($P_{vap\ sat}$ minimum conseillée de 4 Torr) et 2 lignes (4 au maximum) reliées aux sources chaudes pour précurseur solide (ou liquide). Ces "sources solides" font d'ailleurs l'objet d'une présentation détaillée au paragraphe suivant. En outre, les précurseurs utilisés, quelque soit leur état, peuvent tous être pyrophores, ce qui constitue une spécificité de ce réacteur.

Le gaz porteur est de l'azote de pureté 6N (99,9999 %) provenant de chez Air Liquide. Il circule en continu dans le réacteur, évacue les espèces chimiques réactives lors des purges, et peut assister au transport des précurseurs. Son flux était généralement réglé à 600 sccm dans les lignes pour sources et à 250 sccm dans la ligne reliée à la chambre à vide.

Une valve à pointeau (*Needle valve*) est positionnée en sortie des sources liquides, afin de limiter leur débit. Tout au long de ces travaux, elles étaient ouvertes d'un tour.

Pour finir, l'évacuation des gaz est contrôlée par une pompe sèche adixen ADP 122. Elle est connectée en sortie du réacteur via deux vannes et a un débit de $95\text{ m}^3/\text{h}$.

1.5.3.2 Source solide - modes de transport

L'utilisation de précurseurs à faible pression de vapeur saturante ($P_{vap\ sat}$), généralement sous forme solide, a nécessité l'utilisation de sources solides chauffantes

de type Beneq HS-300 (voir Figure 1.25(a)). Elles se présentent sous la forme d'un creuset possédant deux vannes manuelles d'entrée/sortie, relié à des électrovannes, dessinées sur la Figure 1.25(b). Le transport des précurseurs jusqu'à la chambre de réaction se fait via des tubes en acier inoxydable qui sont chauffés pour éviter le phénomène de condensation. Ce chauffage est fonction de la position du tube par rapport à la chambre de réaction, ils sont chauffés selon un gradient de température compris entre celle de la source et celle de la chambre. Pour réduire la contamination du creuset en acier inoxydable, pour faciliter la pesée et pour gagner en reproductibilité, les précurseurs étaient insérés via une coupelle en verre, toujours de même diamètre et positionnée au centre du creuset. Dans notre étude, ce fut le cas pour les précurseurs d'In ($\text{In}(\text{acac})_3$) et de Cu ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) de $P_{\text{vap sat}} < 1$ mbar. L'augmentation de la température de cette source solide (notée T_{source}) permet d'ajuster la pression de vapeur saturante du composé afin d'évaporer suffisamment de matière durant un cycle ALD. Elle ne doit cependant pas atteindre la température de décomposition du composé. Une température maximale de 300 °C peut être utilisée d'après les données constructeur. Afin d'homogénéiser la température dans toute la source solide et éviter les points froids, il est recommandé de la laisser se stabiliser pendant 1h30.

Le mode de transport des précurseurs insérés dans les sources Beneq HS-300 est

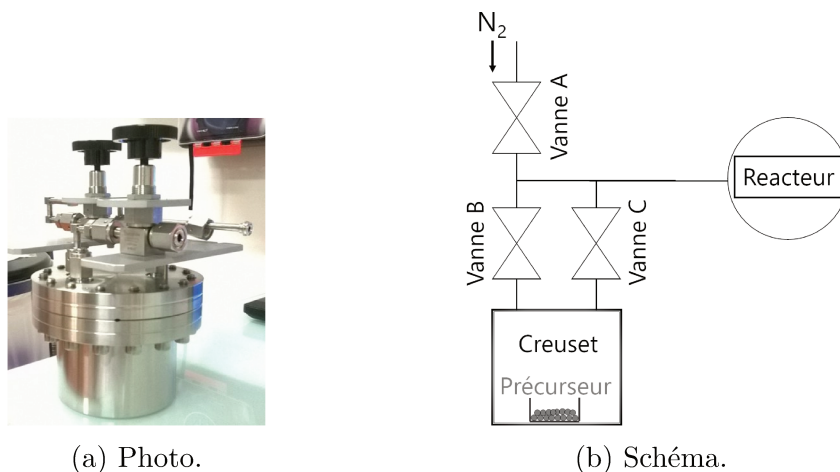


FIGURE 1.25 – Photo (a) et schéma (b) illustrant la source solide Beneq HS-300 reliée à la chambre de réaction et mettant en évidence la position des électrovannes.

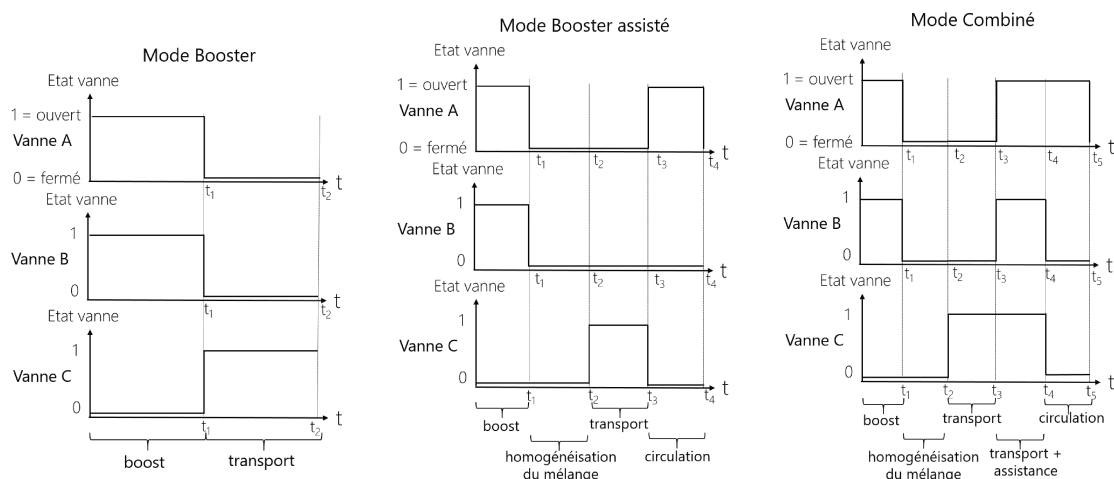
contrôlable. En effet, leur forme gazeuse se déplace plus ou moins rapidement de la source vers la chambre de réaction en fonction de la différence de pression entre ces deux régions. Il est parfois intéressant d'utiliser un flux de gaz porteur pour assister le transport et réaliser un gain en efficacité, c'est-à-dire augmenter la quantité massique du précurseur transportée par pulse, ou permettre tout simplement le transport quand la pression de vapeur saturante est insuffisante. La circulation de ce flux de gaz porteur est commandée par une succession d'états d'électrovannes (voir schéma 1.25(b)). Selon leur ordre d'ouverture, il est possible d'optimiser l'efficacité du transport tout en conservant un temps de cycle modéré. Au cours de nos travaux, nous avons utilisé différents modes de transport, que nous pouvons décrire par leur séquence d'ouverture et de fermeture des électrovannes [167] :

- Mode "pression propre", pulse décrit en une étape : ouverture de la vanne C

puis fermeture de la vanne C.

- Mode "flux assisté", pulse décrit en une étape : ouverture de la vanne A et de la vanne C, puis fermeture de la vanne C et fermeture de la vanne A.
- Mode "booster", pulse divisé en deux étapes : $[t_1/t_2]$, représenté sur la Figure 1.26(a).
- Mode "booster assisté", pulse divisé en quatre étapes : $[t_1/t_2/t_3/t_4]$, représenté sur la Figure 1.26(b)
- Mode "combiné", pulse divisé en cinq étapes : $[t_1/t_2/t_3/t_4/t_5]$, représenté sur la Figure 1.26(c).
- Mode "overflow", pulse décrit en une étape : ouverture des vannes A, B et C simultanément pendant un certain temps.

L'ouverture de la vanne A en fin d'étape permet d'assister le transport du précurseur dans la ligne entre la source et le réacteur.



(a) Représentation du mode "booster". (b) Représentation du mode "booster assisté". (c) Représentation du mode "combiné".

FIGURE 1.26 – Représentations de plusieurs modes de transport. Temps de "boost" = temps durant lequel de l'azote est injecté dans la source. Temps de "transport" = temps de transport du mélange vers la chambre de réaction, avec ou sans assistance d'azote qui circule à travers le creuset. "Homogénéisation du mélange" est un temps d'attente. Temps de "circulation" = temps durant lequel de l'azote circule dans la ligne entre le creuset et la chambre de réaction et la "nettoie".

Dans le cadre de nos travaux, nous avons décidé d'utiliser le mode "booster" pour transporter l' $\text{In}(\text{acac})_3$ et le mode "combiné" pour le $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Ces choix sont expliqués dans les chapitres 3 et 4.

1.5.4 Qualification de la microbalance à quartz (QCM)

Acquise au cours de cette thèse, une microbalance balance à quartz a été installée dans le réacteur Beneq TFS-200 pour permettre un suivi *in situ* des mécanismes de croissance. Dans cette partie, nous présentons son principe de fonctionnement, le dispositif et les résultats ayant permis la qualification de cet instrument.

1.5.4.1 Principe de fonctionnement

La microbalance à quartz est un outil de précision permettant la mesure de gains ou pertes de masse de l'ordre du nanogramme [168][169]. Son fonctionnement est basé sur les propriétés piézoélectriques de son cristal de quartz (forme cristalline α du SiO_2) que lui confère son asymétrie structurale. Pour cette application, le quartz a l'avantage d'être chimiquement stable, de présenter une faible résistance à la propagation des ondes acoustiques et un module de cisaillement élevé. Soumis à un champ électrique via les électrodes conductrices déposées sur ses deux faces, ce matériau piézoélectrique se déforme élastiquement. Si ce champ électrique est alternatif, le cristal de quartz vibre à une fréquence de résonance propre qui varie en fonction de la masse déposée à sa surface. Sauerbrey a établi une loi gouvernant ce phénomène, reliant la variation de masse à la surface du quartz avec la variation de sa fréquence de résonance (voir Equation 1.17). D'après cette relation, on voit qu'un gain de masse induit une diminution de la fréquence de résonance.

$$\Delta f_m = -N \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{S} \quad (1.17)$$

avec

- f_m la fréquence de résonance mesurée,
- N le rang de l'harmonique ($N = 1, 3, 5, 7 \dots$),
- f_0 la fréquence de résonance au début du dépôt,
- ρ_q la masse volumique du quartz (en g/cm^3),
- μ_q le module de cisaillement du quartz (en $\text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-2}$),
- S l'aire de l'électrode (en cm^2).

Les propriétés acoustiques du film n'apparaissent pas dans cette équation car on suppose que l'ensemble du dépôt se déplace à la même vitesse que la surface du quartz. En effet, dans le cas d'un dépôt par ALD, l'épaisseur du film déposée est très faible et on peut considérer comme négligeable l'influence du film sur les propriétés acoustiques du résonateur (quartz + électrodes), ce qui n'est pas le cas pour des dépôts plus épais. L'équation de Sauerbrey ne fait pas non plus apparaître la forte sensibilité du résonateur à la température. Pourtant les propriétés piézoélectriques du quartz sont fortement dépendantes de ce paramètre, ce qui nécessite soit l'utilisation de la microbalance à quartz à une température constante, soit l'utilisation d'un régulateur de température (ex : module Peltier). La sensibilité du quartz dépend de sa coupe ainsi la sélection du cristal doit être guidée par les conditions expérimentales de son utilisation.

Par simplification d'écriture, dans la suite de la thèse, nous désignerons la microbalance à quartz par l'acronyme QCM (correspondant en anglais à *Quartz Crystal Microbalance*).

1.5.4.2 Suivi des mécanismes de croissance par ALD

La QCM est un outil de caractérisation *in situ*, permettant l'étude des mécanismes de croissance lors de la synthèse d'un matériau par ALD [170]. La variation des grandeurs mesurables enregistrées (épaisseur, masse) met en évidence les pulses et purges du cycle ALD. Les pulses sont généralement caractérisés par des variations

brusques et importantes de la croissance (gain ou perte) alors que les purges sont plutôt caractérisées par des variations lentes et faibles de la croissance. A partir de ces variations, il est possible de remonter aux équations de réaction pour chacune des étapes du cycle ALD et de déterminer la stoechiométrie en faisant apparaître le nombre d'éléments désorbés par étape. D'autres conclusions peuvent être tirées des résultats obtenus avec la QCM comme les vitesses de transport et d'adsorption des précurseurs, les taux de réaction, les échanges thermiques lors des réactions (exothermicité), le taux de désorption, les phénomènes de gravure (comme l'échange ionique en phase gazeuse) et les modifications de pression/température temporaires causées par le flux des précurseurs. Trois autres méthodes de caractérisation *in situ* sont souvent utilisées pour étudier la surface ou les phases gazeuses lors des réactions ALD. Il s'agit de la spectrométrie de masse, de la spectroscopie infrarouge et de l'ellipsométrie. La première permet d'analyser les produits en phase gazeuse, ce qui est utile pour identifier les produits de réaction [11][171][172] alors que la deuxième permet d'identifier les espèces en surface du dépôt et en phase gazeuse [173][174]. La troisième permet de mesurer l'épaisseur et les propriétés optiques du film déposé [175]. Plusieurs méthodes nécessitant des rayons X intenses et brillants d'une ligne synchrotron intéressent de plus en plus la communauté scientifique, mais elles sont moins répandues car plus compliquées. Elles requièrent le montage d'un réacteur ALD sur une ligne synchrotron, afin de pouvoir suivre *in situ* les propriétés des dépôts [176]. Il est, par exemple, possible de suivre les étapes de nucléation par diffusion des rayons X à faible angle en incidence rasante (GISAXS pour *Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering*), l'évolution de l'épaisseur avec une forte précision par réflectivité des rayons X (XRR pour *X-Ray Reflectivity*) et l'évolution de la composition par fluorescence des rayons X (XRF pour *X-Ray Fluorescence*) [177][178][179].

1.5.4.3 Description du dispositif et configurations

Dans le cadre de cette thèse, nous avons acquis le boîtier de contrôle Eon-LT de Colnatec et utilisés des cristaux de quartz Colnatec HT (stable jusque 300 °C), de 14 mm de diamètre, de fréquence oscillatoire initiale de 6 MHz, avec des électrodes en alliage d'aluminium. Dans notre système, le cristal est maintenu par un support se glissant dans un espace dédié du couvercle du réacteur (voir vue de côté du schéma 1.24) et connecté au boîtier de contrôle Eon-LT, lui-même relié à un ordinateur par câbles RS-232 et USB.

Le logiciel nécessite certains paramètres afin de traiter les données enregistrées et fournir en sortie une variation d'épaisseur. Il faut ainsi lui indiquer la densité et l'impédance acoustique du matériau étudié. Ceux-ci étaient généralement pré-rentrés dans la base de donnée, sauf pour l' In_2S_3 . Nous avons ainsi calculé son impédance acoustique, utilisée pour compenser la densité des matériaux, à partir de la formule suivante :

$$Z_f = \frac{\rho_{\text{quartz}} \times \mu_{\text{quartz}}}{\rho_f \times \mu_f} \quad (1.18)$$

avec

ρ_{quartz} la masse volumique du quartz égale à 2,649 g/cm³,

μ_{quartz} le module de cisaillement du quartz égal à 2,947.10¹¹ g.cm⁻¹.s⁻²,

ρ_f la masse volumique du film déposé,

μ_f le module de cisaillement du film déposé, égal à $2,22.10^{12}$ g.cm⁻¹.s⁻² (= 222 GPa) dans le cas de l'In₂S₃ [180].

Les densités et les impédances acoustiques de tous les matériaux étudiés sont inscrites dans le Tableau 1.9. La densité de l'Al₂O₃ initiale a été remplacée par la valeur obtenue expérimentalement (par mesures XRR) pour les couches minces.

TABLE 1.9 – Masses volumique et impédances acoustiques entrées dans le logiciel de la QCM pour les matériaux étudiés [181].

Propriétés	Al ₂ O ₃	ZnO	In ₂ S ₃	Cu _x S
ρ_f	3,03	5,61	4,75	4,6
Z_f	1	0,556	0,27	0,82

Notre dispositif expérimental fournit en valeur de sortie, l'épaisseur du film déposé sur la QCM. Elle est calculée par le logiciel, à partir de la variation de fréquence, en utilisant une équation de Sauerbrey modifiée :

$$e_f = \frac{N_{at}\rho_{quartz}}{\pi\rho_f F_c Z} \times \arctan\left(Z_f \tan\left(\frac{\pi(F_q - F_c)}{F_q}\right)\right) \quad (1.19)$$

avec

e_f l'épaisseur du film à l'instant de la mesure,

N_{at} la constante de fréquence pour la coupe considérée du cristal et égale à 166 100 Hz.cm,

ρ_{quartz} la masse volumique du quartz,

ρ_f la masse volumique du film déposé,

F_c la fréquence à l'instant de la mesure,

F_q la fréquence du quartz avant le dépôt,

Z_f l'impédance acoustique du film déposé.

La masse surfacique peut se retrouver aisément en multipliant l'épaisseur par la densité du film. Dans cette thèse, l'épaisseur et la masse surfacique sont toutes deux utilisées pour analyser les mécanismes de croissance. Leurs représentations graphiques consistent généralement en une moyenne de plusieurs cycles ou supercycles de croissance successifs. L'erreur sur la grandeur (masse ou épaisseur) est représentée par des traits en pointillé et correspond à l'écart-type de cette moyenne.

Le cristal étant très sensible à la température, il est primordial de le stabiliser avant d'effectuer des mesures. Cela doit permettre de considérer insignifiantes les variations d'épaisseur dues aux fluctuations de la température. Dans certains montages, la température du cristal est suivie, ce qui permet de corriger le signal mais cela n'a pas été effectué dans notre cas. Ainsi un temps de stabilisation long, au minimum de 2h, était préconisé pour atteindre une température uniforme et constante dans l'intégralité de la chambre de réaction ($\Delta T \pm 1,5$ °C). Lors des mesures, le signal était enregistré par pas de 0,2 s, avec une précision sur l'épaisseur de 0,04 Å.

1.5.4.4 Qualification de la QCM - Synthèse de l'Al₂O₃ et du ZnO

1.5.4.4.1 Introduction

La qualification de la QCM a pour objectifs de :

1. vérifier le bon fonctionnement du système, la réponse et la sensibilité de la QCM,
2. comparer les variations d'épaisseur ou de masse mesurées sur un cycle ALD avec les valeurs reportées dans la littérature,
3. montrer que ces données permettent de faire des conjectures sur les réactions de surface et leur stœchiométrie.

Ainsi, nous avons réalisé le dépôt de l'Al₂O₃ et du ZnO, deux oxydes qui ont fait l'objet de nombreuses études par ALD et dont les mécanismes de croissance suivis par QCM sont bien connus [182][183][184][185]. La synthèse et la caractérisation *ex situ* de couches minces de ZnO seront abordées plus en détails dans le Chapitre 2.

1.5.4.4.2 Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales des dépôts de l'Al₂O₃ et du ZnO réalisés dans le réacteur Beneq TFS-200 sont résumées dans le Tableau 1.10. Les précurseurs métalliques utilisés sont le tri-méthyl aluminium (TMA, Al(CH₃)₃) et le diéthylzinc (DEZ, Zn(C₂H₅)₂).

TABLE 1.10 – Conditions expérimentales pour le dépôt ALD de l'Al₂O₃ et du ZnO.

Synthèse	Al ₂ O ₃	ZnO
Précurseurs	DEZ, TMA et H ₂ O (T_{amb})	
T_{dep} (°C)	160	
Séquence ALD	Précurseur M/N ₂ /H ₂ O/N ₂ = x/5/y/5 s	
Précurseur M	TMA	DEZ
x / y	0,15 / 0,15	0,5 / 0,5
Nombre de cycles	105	
Surface initiale	ZnO:Al	Al ₂ O ₃

1.5.4.4.3 Résultats

La Figure 1.27(a) présente les variations de la masse surfacique lors de la croissance des deux oxydes, sur un grand nombre de cycles. Le système donne une mesure de l'épaisseur que nous convertissons en masse surfacique par multiplication avec la densité. L'évolution de la masse surfacique semble ici linéaire et reproductible d'un cycle à un autre. Ces enregistrements suffisent à considérer le premier objectif comme atteint. Le gain de masse par cycle (noté MGPC pour "*Mass Gain Per Cycle*") a été déterminé en moyennant le gain de masse sur cinq cycles. Il s'élève environ à 120 ng/cm² par cycle pour le ZnO et à 40 ng/cm² par cycle pour l'Al₂O₃. Elam et al. reportent des valeurs proches pour une croissance à $T_{dep} = 177$ °C, soit 113 ng/cm² par cycle pour le ZnO et 38 ng/cm² par cycle pour l'Al₂O₃ [184]. En considérant les

valeurs de densité inscrites dans le Tableau 1.9, on obtient une croissance par cycle de 2,13 Å/cycle pour le ZnO et de 1,21 Å/cycle pour l'Al₂O₃. En comparaison, Elam et al. reportent une croissance par cycle de 2,01 Å/cycle pour le ZnO (en considérant une densité de 5,6 g.cm⁻³) et 1,29 Å/cycle pour l'Al₂O₃ (en considérant une densité de 2,9 g.cm⁻³) synthétisés à T_{dep} = 177 °C [184]. Comme précédemment démontré [184], cette légère différence dans nos valeurs est à la fois liée à la densité des films choisie pour le calcul et au nombre de cycles effectués car la croissance par cycle n'est pas tout à fait linéaire en fonction du nombre de cycles. Ces résultats nous semblent satisfaisants pour valider notre deuxième objectif.

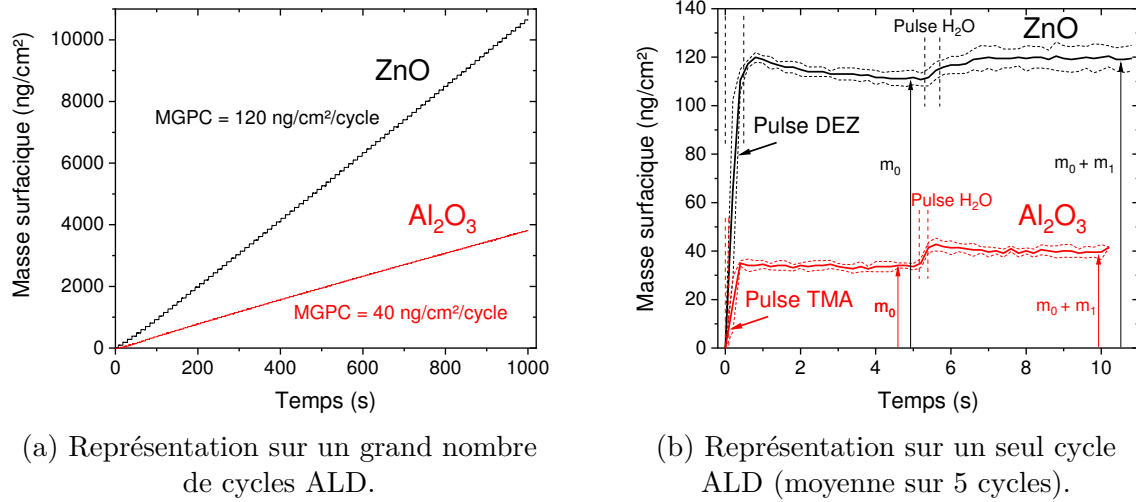
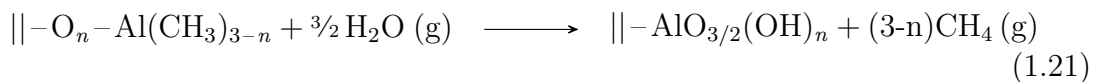
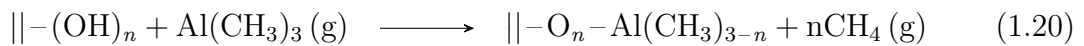
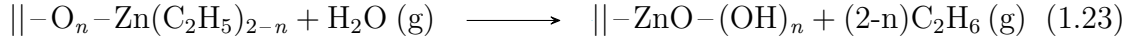


FIGURE 1.27 – Variations de masse surfacique enregistrée in-situ par QCM lors des dépôts de l'Al₂O₃ et du ZnO pour T_{dep} = 160 °C.

La Figure 1.27(b) représente les variations de masse surfacique moyennées sur un cycle ALD pour les dépôts d'Al₂O₃ et du ZnO. La forme des courbes obtenues avec la QCM ressemble aux précédentes mesures reportées dans la littérature [184], ce qui nous conforte dans la réalisation de notre deuxième objectif. Chaque variation permet de se repérer temporellement dans la succession des étapes d'un cycle ALD. Le gain de masse au début du cycle correspond par exemple aux pulses des précurseurs métalliques. On constate qu'il est largement supérieur au gain de masse mesuré lors du pulse d'H₂O (m₀ > m₁). Les intervalles temporelles durant lesquelles la masse est stable ou en légère décroissance correspondent aux durées des purges. A partir de la littérature, et notamment celle sur les réactions CVD, il est souvent possible de supposer quelles sont les réactions chimiques favorables lors des cycles ALD. Dans le cas des dépôts de l'Al₂O₃ et du ZnO, les réactions chimiques de surface durant les deux étapes du cycle sont bien connues. On sait notamment que lors du pulse des précurseurs métalliques (TMA et DEZ), le gain de masse correspond à une adsorption du précurseur sur des groupements hydroxydes de surface, accompagnée d'une désorption de certains ligands. Pour l'Al₂O₃, les demi-réactions peuvent être décrites par les équations suivantes, avec || représentant la surface [182] :



Pour le ZnO, les demi-réactions peuvent être décrites par les équations suivantes, avec \parallel représentant la surface :



Dans les deux cas, nous supposons la formation des composés stœchiométriques, sans insertion de contaminants. Les équations font apparaître une inconnu n correspondant au nombre moyen de groupements hydroxydes réagissant avec chaque molécule de TMA ou DEZ. Elle correspond aussi au nombre de ligands du TMA et du DEZ désorbés lors du pulse du précurseur métallique. Cette valeur peut être extraite des données QCM à partir des masses surfaciques significatives, c'est-à-dire celles mesurées à la fin de la purge des deux précurseurs, et du ratio de réaction :

$$R = \frac{m_1}{m_0} \quad (1.24)$$

Ces valeurs ont été relevées, calculées et inscrites dans le Tableau 1.11.

TABLE 1.11 – Masses surfaciques intermédiaires m_0 et m_1 (en ng/cm^2), ratio de réaction sur un cycle et nombre de ligands désorbés avant le pulse d' H_2O pour la synthèse du ZnO et Al_2O_3 .

Matériaux	T_{dep} ($^{\circ}\text{C}$)	m_0	m_1	m_1/m_0	n
i:ZnO	160	111,3	8,30	0,075	1,59
Al_2O_3	160	33,80	6,11	0,180	1,8
Al_2O_3	200	37,20	3,10	0,083	1,61

L'inconnu n peut se calculer à partir du ratio de réaction et des masses molaires des composés mis en jeu. Pour la synthèse de l' Al_2O_3 , on a la relation suivante [184] :

$$R = \frac{m_1}{m_0} = \frac{M(\text{AlO}_{3/2}) - M(\text{TMA}) - nM(\text{CH}_4)}{M(\text{TMA}) - nM(\text{CH}_4)} = \frac{16n - 21}{124 - 30} \quad (1.25)$$

En isolant n , on obtient :

$$n = \frac{72R + 21}{16R + 16} \quad (1.26)$$

De la même manière, pour la synthèse du ZnO, on a la relation suivante [184] :

$$R = \frac{m_1}{m_0} = \frac{M(\text{ZnO}) - M(\text{DEZ}) - nM(\text{C}_2\text{H}_6)}{M(\text{DEZ}) - nM(\text{C}_2\text{H}_6)} = \frac{30n - 42}{124 - 30n} \quad (1.27)$$

En isolant n , on obtient :

$$n = \frac{124R + 42}{30R + 30} \quad (1.28)$$

Les valeurs calculées sont inscrites dans le Tableau 1.11.

Dans le cas du dépôt d' Al_2O_3 à $T_{dep} = 160$ $^{\circ}\text{C}$, en moyenne, environ 1,8 groupements hydroxydes réagissent avec le TMA adsorbé. Il en résulterait, d'après nos hypothèses, une désorption de 1,8 molécules de méthane durant le pulse du TMA. Le

reste des ligands (1,2 sur 3) serait alors désorbé durant le pulse d' H_2O . Une valeur similaire de n a précédemment été démontré pour $T_{dep} = 150\text{ °C}$ [182], alors qu'Elam et al reportent une valeur de $n = 1,47$ pour $T_{dep} = 177\text{ °C}$ [184]. L'obtention d'une couche d' Al_2O_3 saturée implique une désorption de ligands également répartie lors des deux pulses du cycle, ce qui correspondrait à une valeur de n égale à 1,5. La couche d' Al_2O_3 déposée à $T_{dep} = 160\text{ °C}$ dans le réacteur Beneq TFS-200 n'est donc peut être pas aussi saturée qu'elle pourrait l'être. Le temps de pulse, la température de dépôt et l'incertitude sur les données enregistrées peuvent expliquer la différence entre les valeurs de n [182]. En outre, nous avons réalisé un dépôt d' Al_2O_3 à $T_{dep} = 200\text{ °C}$, sans modifier les autres paramètres, afin d'étudier l'influence de cette augmentation de température sur les mécanismes de croissance (voir Figure 1.28). On constate que la masse surfacique atteinte en fin de cycle est également d'environ 40 ng/cm^2 . La différence principale réside dans la masse surfacique atteinte lors du pulse de TMA (m_0). Cette dernière est supérieure lorsque la croissance est effectuée à $T_{dep} = 200\text{ °C}$. Ainsi on calcule une valeur de n de 1,61, plus proche de la valeur correspondante au dépôt d'une couche saturée. Pour $T_{dep} = 200\text{ °C}$, on suppose alors que moins de groupements hydroxydes réagissent avec chaque molécule de TMA, ce qui pourrait s'expliquer par la plus grande réactivité des précurseurs.

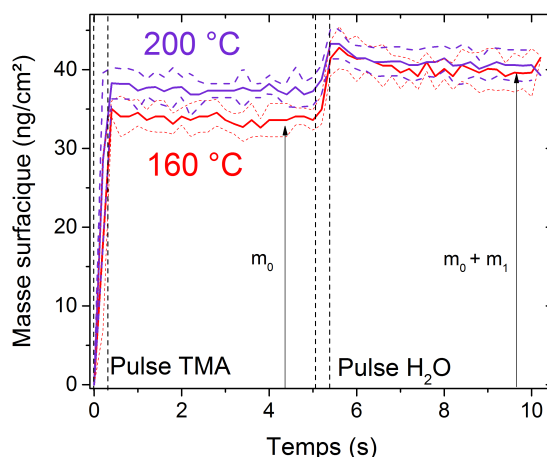


FIGURE 1.28 – Représentation des variations de masse surfacique sur un cycle ALD (moyenne sur 5 cycles) enregistrée *in situ* par QCM lors du dépôt de l' Al_2O_3 pour $T_{dep} = \{160; 200\}\text{ °C}$.

Dans le cas du dépôt de ZnO à $T_{dep} = 160\text{ °C}$, nous avons calculé qu'environ 1,59 groupements hydroxydes réagissent avec chaque molécule de DEZ. Une désorption de 1,59 groupements C_2H_6 est alors supposée durant l'étape du pulse du précurseur métallique. C'est un peu plus que la valeur (1,37) reportée par Elam et al. [184] mais très proche de celle (1,56) reportée par Gao et al. [186]. Dans les trois cas, plus de ligands sont désorbés durant le pulse de DEZ comparé au pulse d' H_2O et cela conduit à une conformation pontée de la liaison du Zn avec l'O en surface [186]. Les différences de stœchiométrie des équations de demi-réactions de la synthèse de l' Al_2O_3 et du ZnO avec la littérature peuvent être liées à une multitude de paramètres du dépôt. Pour conclure, l'objectif 3 est validé, ces tests de qualification permettent d'affirmer que les données QCM sont utiles pour réaliser des conjectures

sur les réactions de surface et leur stœchiométrie. La QCM peut maintenant être utilisée pour des études plus approfondis de matériaux dont nous détaillerons les résultats dans les prochains chapitres.

Mémento

Photovoltaïque :

1. Puissance mondiale installée (jusqu'en 2017) = 402 GW
2. Puissance installée en France = 7,6 GW, couvre 2 % de la consommation en électricité
3. Prix moyen d'un module PV = 0,34 €/Wc
4. LCOE (monde) = [39; 65] €/MWh

Cellules solaires Cu(In,Ga)(S,Se)₂ :

1. Caractéristiques adéquates (flexibilité, légèreté, esthétique (uniforme), bonne performance dans des conditions de faible luminosité) pour répondre aux besoins technologiques de demain : intégration aux bâtiments, véhicules et objets connectés
2. Record d'une cellule CIGS = 22,9 %, d'un module CIGS = 19,2 %
3. Architecture standard = Substrat verre/Mo/CIGS/CdS/ZnO/ZnO:Al
4. Architecture alternative à haut rendement = Substrat verre/Mo/CIGS/Zn(O,S,OH)/(Zn,Mg)O/ZnO:B

Atomic Layer Deposition (ALD) :

1. Avantages : dépôt uniforme, couvrant sur de grandes surfaces, conforme même sur des architectures complexes et précis à l'échelle de la couche atomique, avec des conditions douces (P, T)
2. Inconvénient majeur : faible vitesse de dépôt
3. Concept de la cellule chalcogénure de type CIGS "tout-ALD" = cellule de type CIGS avec absorbeur et face-avant déposés par ALD

Dispositifs expérimentaux :

1. Réacteur ALD Beneq TFS-200, pré-industriel, chambre de réaction en inox, de taille $15,6 \times 15,6 \text{ cm}^2$, utilisé pour la synthèse de tous les matériaux présentés dans cette thèse
2. Réacteur ALD ASM F-120, chambre en quartz de taille $5 \times 5 \text{ cm}^2$, utilisé pour la synthèse de l' In_2S_3 , du Cu_xS et du CuInS_2
3. Microbalance à quartz installée dans le réacteur Beneq TFS-200, pour étudier les mécanismes de croissance. Le volume de la chambre est triplé quand elle est utilisée. Qualification avec les dépôts de l' Al_2O_3 et du ZnO

Chapitre 2

Élaboration de la couche fenêtre

2.1 Introduction

Le choix et l'optimisation de la couche fenêtre ont constitué les premiers objectifs de cette thèse. Pour rappel, cette couche extractive d'électrons est généralement déposée sur la face supérieure de l'absorbeur et doit donc être à la fois transparente dans la gamme de longueur d'onde du rayonnement solaire et conductrice. Parmi toutes les possibilités de couche fenêtre pour les cellules de type CIGS relatives dans la littérature (voir Chapitre 1), notre choix s'est porté sur l'empilement i :ZnO/ZnO:Al. L'avantage était de pouvoir se baser sur de précédents travaux, réalisés au laboratoire de l'IRDEP [164][12][11]. De plus, cette bicouche, déposée par le procédé pulvérisation cathodique, est utilisée pour l'élaboration des cellules solaires CIGS "standards" au sein de notre laboratoire. Ainsi cette étude permet de comparer le dépôt de la bicouche par ALD au dépôt par pulvérisation cathodique. Les propriétés des matériaux et les caractéristiques des cellules solaires élaborées en utilisant la bicouche seront comparées.

L'oxyde de zinc est un oxyde transparent conducteur (OTC) bon marché, composé d'éléments (Zn et O) abondants et non-toxiques, dont les propriétés sont connues et qui sert dans de nombreuses applications [187]. Il est notamment utilisé en tant que pigment dans la composition de la peinture ou de cosmétiques (par exemple les crèmes solaires). Il sert aussi à la fabrication de détecteur de gaz grâce à ses propriétés piézoélectriques ou dans des applications opto-électroniques comme les LEDs et les lasers UV. La possibilité d'ajuster ses propriétés optoélectroniques par un dopage extrinsèque représente un de ses principaux avantages. Le dopage de cet oxyde permet notamment une amélioration de sa conductivité (jusqu'à 10^4 S.cm⁻¹) et un élargissement de sa bande interdite (jusqu'à 3,8 eV) [188]. Jusqu'à présent, de nombreux atomes ont déjà été testés en tant que dopants cationiques ou anioniques tels que Al, B, Cl, F, Ga, H, In et S en contrôlant leur concentration et leur distribution dans l'oxyde de zinc [188][189][190][191][162]. Parmi eux, l'aluminium permet de générer un oxyde de zinc de type n noté ZnO:Al (pour ZnO dopé à l'aluminium) ou dans la littérature anglophone AZO (pour "Aluminum Doped Zinc Oxide"), peu résistif (minimum de $8,5 \cdot 10^{-5}$ Ω.cm obtenu par un dépôt par ablation au laser pulsé (*Pulsed Laser Deposition (PLD)*) [192]) et de grande transparence dans le domaine du visible ([80 ; 90] %). La synthèse de l'oxyde de zinc intrinsèque ou dopé peut être réalisée au moyen d'une grande diversité de procédés, leur conférant des propriétés propres à chaque technique [189][190][188]. Le ZnO:Al peut notamment être élaboré

au moyen du procédé sol-gel [193], par pyrolyse d'aérosol (*Spray Pyrolysis*) [194], par pulvérisation cathodique magnétron (*Magnetron Sputtering*) [189], par ablation au laser pulsé (PLD) [192], par dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition (CVD)*) [189], par dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés (*Atomic Layer Deposition (ALD)*) temporel [195] et spatial (SALD) [196] et par épitaxie par jets moléculaires (*Molecular Beam Epitaxy (MBE)*) [197].

Dans le cas de l'utilisation de l'empilement i:ZnO/ZnO:Al en tant que couche fenêtre des cellules solaires CIGS, la pulvérisation cathodique est la technique la plus communément utilisée [31] car elle permet un dépôt rapide (jusqu'à 2 nm/s) et l'obtention de couches peu résistives ($2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ pour des films de 425 - 650 nm d'épaisseur [189]) à un bas coût [51]. Cependant, le plasma peut endommager la couche de surface [198]. On retrouve également des travaux combinant un dépôt MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition - MOCVD*) du i:ZnO avec un dépôt par pulvérisation cathodique du ZnO:Al [199]. Avec l'objectif de tendre vers la réalisation d'une cellule CIGS seulement par voie aqueuse, d'autres équipes ont étudié le dépôt de la couche fenêtre i:ZnO/ZnO:Al par enduction centrifuge (*Spin coating*) et par bain chimique (*Chemical Bath Deposition*) [200]. L'ALD a déjà été plusieurs fois utilisée pour déposer le ZnO:Al seul [201] ou la bicouche [12] permettant l'élaboration de cellules photovoltaïques avec un absorbeur CIS ou CIGS. Notre étude se base sur ces travaux pour la synthèse de la bicouche i:ZnO/ZnO:Al dans le réacteur Beneq TFS-200.

La suite de ce chapitre est divisée en trois parties (voir Tableau 2.1). La première concerne la synthèse du ZnO intrinsèque (i:ZnO ou ZnO), la deuxième celle du ZnO dopé à l'aluminium (ZnO:Al) et enfin la dernière l'élaboration de cellules solaires avec la bicouche i:ZnO/ZnO:Al déposée par ALD.

TABLE 2.1 – Plan du chapitre 2.

Partie	Objet	Paramètre(s) varié(s)
1	i:ZnO	Température de croissance
		Nombre de cycles
2	ZnO:Al	Taux de dopage en Al
		Ordre des pulses de précurseur dans le cycle d'insertion de l'Al
3	Cellules avec i:ZnO/ZnO:Al	Épaisseur ZnO:Al
		Taux de dopage en Al dans la couche de ZnO:Al

2.2 Oxyde de zinc, ZnO ou i:ZnO

Cette partie est consacrée à l'oxyde de zinc intrinsèque. Les propriétés du matériau, utiles pour l'application PV, sont d'abord exposées. Nous présentons ensuite l'état de l'art de sa synthèse par ALD et les conditions expérimentales que nous avons utilisées. Ensuite, nous discutons de l'impact de la température sur la croissance du ZnO (détermination de sa fenêtre ALD) et ses caractéristiques structurales,

optiques et électriques. Pour finir, l'influence du nombre de cycles sur la croissance et les propriétés des films est étudiée.

2.2.1 Propriétés du matériau

Les propriétés principales du monocristal de ZnO sont présentées ici.

2.2.1.1 Propriétés structurales

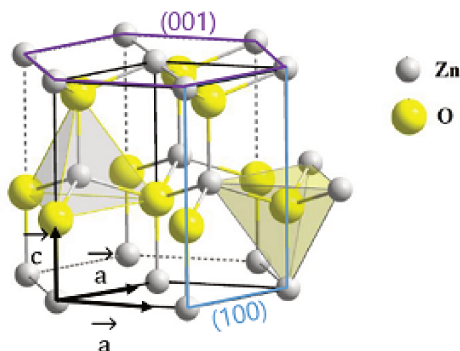


FIGURE 2.1 – Structure cristalline de l'oxyde de zinc de type Wurtzite avec deux de ses principaux plans cristallins. Adaptée à partir de la référence [202].

L'oxyde de zinc est polymorphe, il peut cristalliser selon deux structures cristallines, soit cubique zincblende, soit hexagonale compacte de type Wurtzite (voir Figure 2.1). La structure Wurtzite (groupe d'espace : P63mc) est la plus stable à température ambiante et se trouve dans la nature sous forme minérale appelée *Zincite*. Les atomes de zinc et d'oxygène y sont empilés dans des plans successifs, perpendiculaire à l'axe c. La maille contient deux molécules de ZnO avec les atomes de zinc centrés dans un tétraèdre dont les sommets sont des atomes d'oxygène, et inversement. Les paramètres de maille sont les suivants : $a = 3,2498 \text{ \AA}$ et $c = 5,2066 \text{ \AA}$ [203].

2.2.1.2 Propriétés électriques

Le ZnO est intrinsèquement à température ambiante un semi-conducteur II-VI de type n. Sa charge électronique négative est liée à la présence d'impuretés et de défauts dans sa structure, généralement dépendante des conditions utilisées lors du procédé de synthèse. La déviation de la stoechiométrie du ZnO avec la présence de zinc en position interstitielle mais aussi le dopage extrinsèque (intentionnel ou non) en hydrogène sont considérés comme les donneurs superficiels dominants dans le ZnO [189][190][188][204]. Les lacunes d'oxygène ne sont pas considérées comme défaut dominant car d'après de récentes recherches, il s'agit de défauts profonds à forte énergie d'ionisation [190]. Le contrôle de la concentration de Zn_i et H^+ (défauts dominants) permet donc d'ajuster les propriétés électriques du ZnO. Lorsque l'ALD est utilisé, la stoechiométrie du ZnO peut être principalement affectée par la température de croissance car elle permet de contrôler la réactivité de surface des précurseurs et donc de contrôler l'intégration de chaque composé dans le film. Il a été

montré que l'augmentation de la température de croissance permet une amélioration de la conductivité des couches de ZnO [205].

2.2.1.3 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc bénéficie d'une largeur de bande interdite très élevée d'environ 3,3 eV [187]. Cette caractéristique permet au ZnO d'être transparent aux ondes électromagnétiques du domaine du visible ($1,65 \text{ eV} < h\nu < 3,26 \text{ eV}$). Ce matériau a une propriété de biréfringence, c'est-à-dire que son indice optique dépend de la polarisation de la lumière qui le traverse et son indice de réfraction varie entre 2 et 2,2 du proche infrarouge au proche UV (gamme d'énergie [1 ; 3] eV) [206]. Enfin, son exciton de grande énergie de liaison (60 meV) lui confère la capacité d'émission radiative dans le domaine de l'UV.

2.2.2 État de l'art de la synthèse par ALD

Les précurseurs communément utilisés pour le dépôt de l'oxyde de zinc sont le diéthyl zinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, DEZ) et l'eau (H_2O) dont les équations chimiques de réaction ont déjà été présentées (voir Chapitre 1, équations 1.22 et 1.23). Les vitesses de dépôt reportées dans la littérature varient entre [1,2 ; 2,7] Å/cycle pour le dépôt sur verre et la fenêtre ALD se situe dans l'intervalle [100 ; 250] °C [205]. Le plus souvent cette fenêtre ALD s'étend sur 50 °C [207]. La résistivité des films, dépendante de la température, peut atteindre des valeurs minimales proches de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ [205].

TABLE 2.2 – État de l'art de la synthèse par ALD du ZnO. Propriétés générales. Les dépôts avec assistance plasma sont indiqués par *p*. Basé sur [205].

Précurseurs de Zn	{Zn ; ZnCl_3 ; $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$; $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ }
Précurseurs d'O	{ H_2O ; H_2O^p ; O_2 ; O_2^p ; N_2O ; O_3 }
Propriétés avec $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (DEZ) et H_2O pour dépôts sur verre	
Fenêtre ALD	Plage de 50 °C \in [100 ; 250] °C
Croissance par cycle	GPC \in [1,2 ; 2,7] Å/cycle
Résistivité minimale	$10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ à 200-220 °C
Gap	[3,2 ; 3,37] eV

2.2.3 Conditions expérimentales

Le Tableau 2.3 présente les conditions expérimentales du dépôt de l'oxyde de zinc. La séquence ALD utilisée correspond à celle fournie par Beneq. Pour déterminer la fenêtre ALD du ZnO, la température de dépôt a été variée de 80 °C à 220 °C avec un pas de 20 °C pour un nombre de cycles ALD fixé à 200 cycles. L'épaisseur des films de ZnO déposés sur verre boro est comprise entre 15 et 40 nm et a été mesurée par XRR. La source de Zn est du DEZ de qualité EpiPure provenant de chez SAFC ($P_{vap \text{ sat}} = 16 \text{ Torr}$ à 25 °C) et la source d'O, de l'eau déionisée ($P_{vap \text{ sat}} = 24 \text{ Torr}$ à 25 °C).

TABLE 2.3 – Conditions expérimentales pour le dépôt ALD du ZnO.

Réacteur	Beneq TFS-200
Précurseurs	DEZ (T_{amb}) et H_2O (T_{amb})
Substrats utilisés	Verre borosilicate (verre boro) 3 mm, Si (100)
Cycle ALD	$H_2O/N_2/DEZ/N_2$: 0,1/1/0,1/0,7 s
Nombre de cycles	200
Température de dépôt	{80; 100; 120; 140; 160; 180; 200; 220} °C

2.2.4 Influence de la température de croissance - détermination de la "fenêtre ALD"

La variation du GPC en fonction de la température de dépôt est montrée sur la Figure 2.2. La fenêtre ALD correspond à l'intervalle [160; 220[°C où le GPC est stable avec une valeur de 1,8 Å/cycle, ce qui est cohérent avec l'état de l'art. La limite haute de cet intervalle n'a pas été déterminée. Elle correspondrait à la température pour laquelle la décomposition du précurseur DEZ intervient avant sa réaction en surface. Cette décomposition a déjà été observée à une température de 177 °C, mais dans un régime ALD, elle a été montrée dépendante du temps d'exposition [208]. Dans notre cas, l'exposition est suffisamment faible pour favoriser un régime de croissance avec réactions auto-limitantes jusqu'à au moins 220 °C. A plus basse température, la cinétique de dépôt est plus faible car l'énergie thermique n'est pas suffisante pour activer les réactions de surface des précurseurs [75].

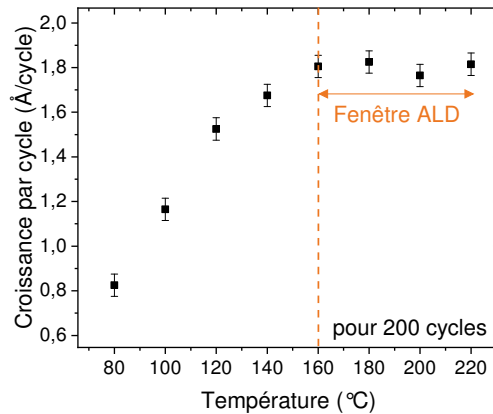


FIGURE 2.2 – Évolution de la croissance par cycle (GPC en Å/cycle) du ZnO en fonction de la température de dépôt.

Les diffractogrammes de rayons X enregistrés en incidence rasante (GIXRD) sur l'intervalle [20; 60]° mettent en évidence l'impact de la température sur la structure des films de ZnO déposés sur substrat verre boro (voir Figures 2.3). Sous ces diffractogrammes est également représenté le diffractogramme de poudre du ZnO cristallisé selon la structure Würtzite, de référence ICCD 00-036-1451.

Premièrement, nous constatons l'apparition, dans cet intervalle angulaire, des pics correspondant à la structure hexagonale Würtzite du ZnO. Ils sont respectivement indexés comme étant ceux des cristallites diffractant selon les plans (100) à 31,77°, (002) à 34,42°, (101) à 36,25° et (110) à 56,60°. Les pics de diffraction

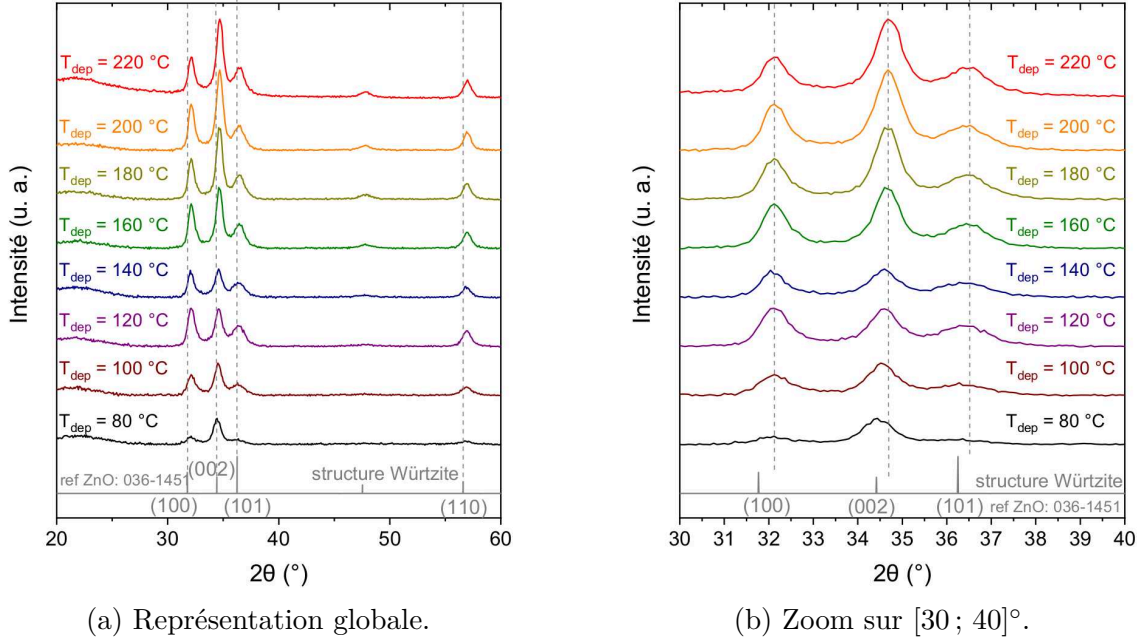


FIGURE 2.3 – Diffractogrammes des rayons X enregistrés en incidence rasante de couches minces de ZnO déposés sur un substrat de verre boro pour différentes températures de croissance. Les diffractogrammes représentés ont été soustraits de la diffraction provenant du substrat.

sont légèrement décalés vers les plus grands angles par rapport aux pics du diffractogramme du monocristal de ZnO pris comme référence (voir Figure 2.3(b)). Cela signifie que les distances interréticulaires des plans sont inférieures à celles du ZnO monocristallin, ce qui est potentiellement due à une contrainte induite sur la structure cristalline durant la croissance. D’ailleurs, on observe un décalage de la position des pics, prépondérant pour le pic correspondant au plan (002), lorsque la température de croissance augmente, suggérant que la contrainte croît avec la température. De plus, la modification de l’aire sous pic met en évidence l’impact de la température (T_{dep}) sur l’orientation des cristallites pris en compte lors de la mesure (mesure en GIXRD donc cristallites non parallèles à la surface) :

- Pour $T_{dep} \leq 100$ °C, la majorité des cristallites ont une croissance orientée dans le plan (002).
- Pour $T_{dep} = 120$ °C, la majorité des cristallites ont une croissance orientée dans le plan (100).
- Pour $T_{dep} = 140$ °C, les cristallites ont une croissance orientée majoritairement suivant les plans (100) et (002).
- Pour $T_{dep} \geq 160$ °C, la majorité des cristallites ont une croissance orientée dans le plan (002).

Cette évolution de la structure cristalline avec la température est caractéristique du dépôt de ZnO en couches minces par ALD [205]. A partir de la position des pics et de leur largeur à mi-hauteur, il est possible via la formule de Debye-Scherrer (voir Annexe A) de déterminer la taille des cristallites. Les cristallites orientés dans le plan (100) sont en moyenne les plus grands : [16 ; 20] nm. Leur taille est maximisée pour des températures de croissance de 140-160 °C (≈ 20 nm). Par comparaison, dans le

cas d'un dépôt de ZnO par PEALD, la cristallisation est meilleure à 180 °C [11]. Les faibles tailles calculées s'expliquent par la finesse des couches étudiées, d'épaisseur comprise dans l'intervalle [16 ; 37] nm.

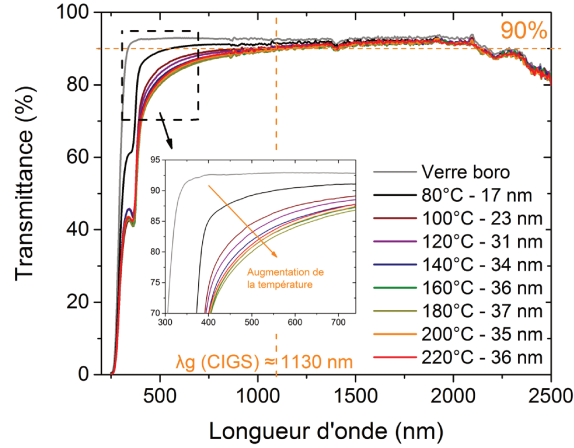


FIGURE 2.4 – Influence de T_{dep} sur la transmittance des couches minces de ZnO déposées sur du verre boro par ALD. Zoom sur la transmittance entre 300 et 750 nm. $\lambda_g(\text{CIGS})$ équivaut à la plus grande longueur d'onde absorbée par le gap du CIGS.

La transmittance des films de ZnO en fonction de leur température de croissance et par rapport à la transmittance du substrat de verre boro est présentée Figure 2.4. Pour ces films de faible épaisseur, la transmittance de la bicouche ZnO/verre boro est globalement supérieure à 80 % dans l'intervalle [500 ; 1130] nm, correspondant aux longueurs d'onde absorbées par le CIGS. La légère diminution de la capacité de transmission des couches minces de ZnO (avec $T \geq 140$ °C), pour les longueurs d'onde correspondant au domaine du visible est à attribuer à l'augmentation de l'épaisseur. Le tracé de $(\alpha \cdot E)^2 = f(E)$ permet de déterminer le gap des films. Ce gap ne varie pas avec la température (confirme la non dépendance de la transmittance avec ce paramètre) et est proche de $3,24 \pm 0,05$ eV, ce qui correspond aux valeurs reportées dans la littérature généralement comprises dans l'intervalle [3,20 ; 3,37] eV [205][209].

L'augmentation de la température permet une diminution de la résistivité des films de ZnO (non montrée ici). Elle est potentiellement due à une meilleure élimination des ligands [173]. Les valeurs minimales ont été obtenues pour les films dont la croissance s'est faite à 200 et 220 °C ($\rho = 20$ m Ω .cm), en accord avec la littérature [205].

2.2.5 Influence du nombre de cycles

Pour une température de croissance de 160 °C, la plus basse de la fenêtre ALD, nous avons fait varier le nombre de cycles du ZnO et déterminé la croissance par cycle en mesurant l'épaisseur de la couche, soit par XRR (réflexion des rayons X) si inférieure à 100 nm, soit à l'aide d'un profilomètre si supérieure à 100 nm. D'après la Figure 2.5, le GPC croît avec le nombre de cycles et cela jusque 500-600 cycles en passant d'environ 1,65 Å/cycle pour 125 cycles à 2,3 Å/cycle pour 530 cycles.

Pour un nombre de cycles plus grand, il semble se stabiliser. Les valeurs de GPC restent cohérentes avec celles trouvées dans la littérature. Elam et al. [184] ont aussi constaté que le GPC du ZnO varie avec le nombre de cycles (de 1,5 Å/cycle pour 50 cycles à 2 Å/cycle pour 1000 cycles). Dans leur étude, 800 à 900 cycles sont nécessaires pour atteindre le GPC maximal contre 500 à 600 cycles dans notre cas.

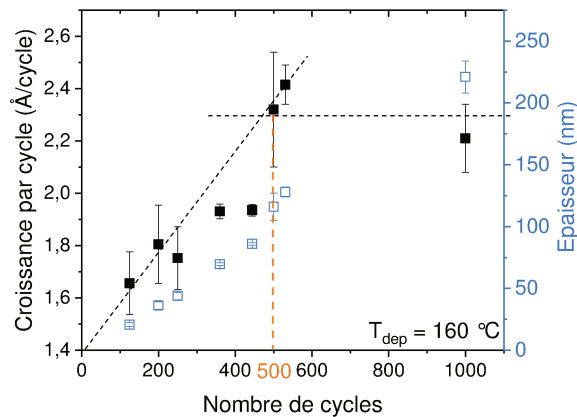


FIGURE 2.5 – Variation de la croissance par cycle en fonction du nombre de cycles du ZnO pour $T_{dep} = 160$ °C.

La Figure 2.6 présente la morphologie de surface d'un film de ZnO. Pour 1000 cycles de dépôt (équivalent à une épaisseur évaluée à 221 ± 13 nm), la morphologie de surface est hétérogène car on observe à la fois des cristallites cylindriques et des structures lamellaires non parallèles à la surface. Leur taille varie entre quelques dizaines et une centaine de nanomètre. En moyenne, elle semble supérieure aux tailles moyennes de cristallite déterminées par l'équation de Debye-Scherrer pour des couches d'épaisseur plus fine ($e = [16; 37]$ nm). Cela met ainsi en évidence l'augmentation de leur taille avec l'épaisseur du film déposé.

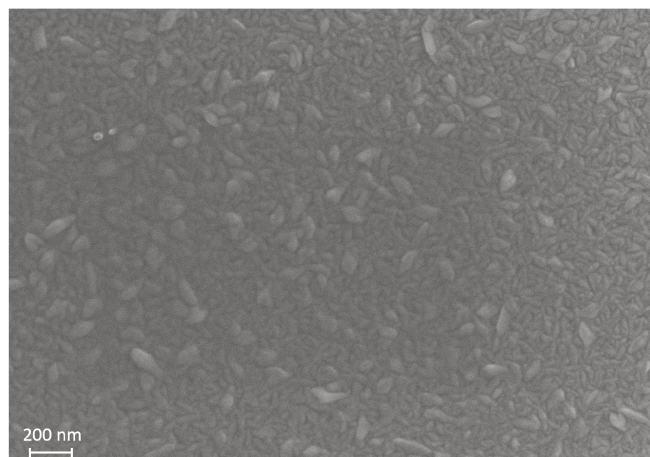


FIGURE 2.6 – Image MEB montrant la morphologie de surface d'un film de ZnO ($T_{dep} = 160$ °C) obtenu après 1000 cycles de dépôt ($e = 221 \pm 13$ nm).

L'accroissement de l'épaisseur mène à une diminution de la résistivité du ZnO. Pour une température de croissance de 160 °C, une résistivité de $6 \cdot 10^{-2}$ Ω.cm a été mesurée par la méthode quatre pointes pour un film de 128 nm contre 8,36 Ω.cm pour un film de 36 nm d'épaisseur. Rappelons ici qu'une couche résistive de ZnO est

requis pour être intercalée entre la couche tampon et l'OTC, dans l'empilement de la face-avant des cellules CIGS [51]. Il est ainsi préférable de limiter l'épaisseur du ZnO pour cette application.

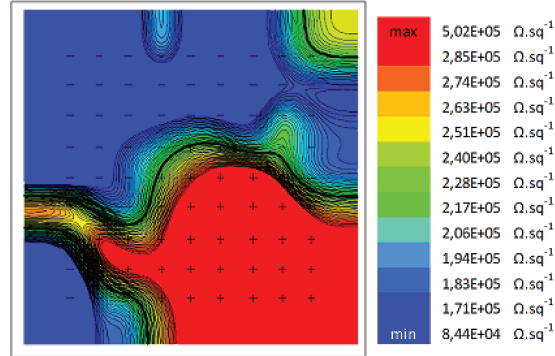


FIGURE 2.7 – Cartographie de la résistance carrée sur un échantillon de ZnO ($T_{dep} = 160$ °C) de taille 10,5 cm x 10,5 cm d'environ 51 nm d'épaisseur.

Pour un film de 51 nm d'épaisseur, nous obtenons une valeur de résistivité intermédiaire environ égale à $(1,16 \pm 0,5) \Omega.cm$ (soit correspondant à $R_{carrée} = (2,3 \pm 0,98).10^5 \Omega.sq^{-1}$). La cartographie de la résistance carrée sur cette échantillon de taille 10,5 cm x 10,5 cm, permise en utilisant un instrument de mesures 4 points automatisées, montre l'inhomogénéité de la résistance carrée du ZnO sur cette surface relativement grande. Sa valeur varie dans l'intervalle $[0,8; 5,0].10^5 \Omega.sq^{-1}$ en fonction de la position de la mesure (l'écart-type vaut 43 % de la valeur moyenne, voir Figure 2.7). Cette relative inhomogénéité avait déjà été remarquée en réalisant des mesures ponctuelles avec un instrument de mesure 4 pointes manuelle. Cependant, la cartographie met en évidence la répartition non aléatoire des valeurs de résistance carrée. En effet, l'inhomogénéité des résistances carrées est bien marquée par la présence d'une frontière bien nette et fine entre deux zones de résistances carrées différentes. Cela pourrait être caractéristique d'une saturation en précurseur non parfaitement ajustée. L'augmentation des temps de cycle (pulse et purge) pourrait alors améliorer l'homogénéité de la résistivité.

La résistivité étant suffisamment élevée ($\rho > 0,1 \Omega.cm$), son inhomogénéité n'est pas problématique pour utiliser cette couche de ZnO de 51 nm dans la structure des cellules CIGS.

2.2.6 Conclusion

La fenêtre ALD du ZnO déposé dans le réacteur Beneq TFS-200 correspond à l'intervalle $[160; 220[$ °C. La croissance par cycle y est stable avec une valeur de 1,8 Å/cycle (200 cycles). L'ensemble des caractérisations effectuées sur les couches de ZnO permet de mettre en évidence la forte dépendance des propriétés de ce matériau à la température de croissance. Proportionnellement avec la température, l'orientation des cristallites change, la taille des cristallites augmente, la transmittance dans le visible diminue et la résistivité diminue. Le GPC montre une dépendance au nombre de cycles car 500 à 600 cycles sont nécessaires pour atteindre la valeur de saturation du GPC, égale à 2,3 Å/cycle. L'augmentation du nombre de

cycles entraîne une modification de la morphologie de surface, probablement liée à une orientation préférentielle changeante, et permet une diminution de la résistivité.

2.3 Oxyde de zinc dopé aluminium, ZnO:Al

Après un bref descriptif de ses propriétés générales et de l'état de l'art sur son dépôt par ALD, dans cette partie nous présentons nos travaux sur l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al). Notre objectif était de déterminer les paramètres optimaux avec le réacteur Beneq TFS-200 permettant l'obtention de la couche la plus transparente et la plus conductrice possible. Pour une température de croissance fixe ($T_{dep} = 160$ °C), le ratio [nombre de pulses de TMA]:[nombre de pulses de DEZ] (ratio T:D) et l'ordre des pulses de précurseur (séquence) ont été variés. L'influence sur la croissance et les propriétés des films synthétisés est analysée et les résultats comparés aux données de la littérature. Premièrement, nous étudions l'influence du ratio T:D puis celle de la séquence. Cette dernière a été complétée par des travaux utilisant la microbalance à quartz (QCM). Le but était de comprendre les réactions de surface liées à la croissance ALD du ZnO:Al en fonction de la séquence pour un des ratios T:D de dopage.

2.3.1 Propriétés du matériau

2.3.1.1 Propriétés structurales

Le rayon ionique des ions Al^{3+} étant inférieur au rayon ionique des ions Zn^{2+} , la substitution d'atomes de Zn par des atomes d'Al dans la structure cristalline Würtzite du ZnO génère des contraintes mécaniques qui la déforme. La distance interréticulaire entre les plans de la maille est ainsi diminuée. Le dopage en atomes d'Al peut aussi modifier l'orientation préférentielle des cristaux [209], selon une dépendance avec la température de croissance [210], et dégrader la cristallinité, pouvant aller jusqu'à une amorphisation du matériau [209].

2.3.1.2 Propriétés électriques

Le dopage extrinsèque de l'oxyde de zinc avec un atome dopant de type donneur comme l'aluminium génère des électrons libres remplissant les premiers niveaux d'énergie de la bande de conduction. Pour un dopage suffisamment élevé, le ZnO dopé devient dégénéré, c'est-à-dire que son niveau de Fermi se situe à proximité ou dans sa bande de conduction. Idéalement, l'atome dopant d'Al se substitue à un atome de Zn dans la maille cristalline du ZnO, Al_{Zn}^+ . Les propriétés électriques du ZnO:Al sont alors principalement influencées par le taux d'incorporation en dopants Al et par la température de croissance du film comme décrit dans la littérature [205]. La limite de solubilité de l'aluminium dans la structure cristalline de l'i:ZnO vaut un peu moins de 3 % [211]. Lorsque cette valeur est atteinte ou dépassée par un taux d'incorporation en Al trop élevé, la résistivité " ρ " augmente [212], la concentration en porteurs libres " N " sature [209], la mobilité électrique " μ_n " diminue et la cristallinité des couches minces de ZnO:Al se dégrade [209]. En effet, les dopants en excès ont une forte probabilité de ne pas être activés électriquement mais de se comporter comme des pièges électroniques (position interstitielle, ségrégation aux joints de grain avec

formation d'une phase secondaire,...) [190]. La mobilité électrique (inversement proportionnelle à la résistivité (voir Équation 2.1)) est liée au libre parcours moyen sans choc, alors la présence de défauts (barrière aux joints de grain, dislocations,...), une forte concentration en porteurs libres, la présence d'impuretés ionisées (ions Al notamment), et l'adsorption de l'oxygène de l'air contribuent à sa diminution [213][214].

$$\rho = \frac{1}{qN\mu_n} \quad (2.1)$$

2.3.1.3 Propriétés optiques

Le gap apparent correspond à la somme du gap du ZnO et de la distance entre le niveau de Fermi et le dernier niveau énergétique occupé de la bande de conduction, soit $E_F - E_c(\text{max})$. En effet, les porteurs de charge libres générés par les atomes dopants remplissent les premiers niveaux d'énergie de la bande de conduction. Ainsi, les transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction requièrent davantage d'énergie.

2.3.2 État de l'art

Pour synthétiser du ZnO:Al par ALD, des cycles de Zn-O sont souvent combinés à des cycles d'Al-O, avec un ratio du nombre de cycles Al-O/Zn-O = $1/n$, dans un supercycle répété m fois (voir Equation 2.2 basée sur la notation en Partie 1.3.1.1.1) et le tri-méthyl aluminium (TMA) est généralement le précurseur utilisé comme source d'aluminium.

$$[AZO] = m \times (n \times [ZnO] + [Cycle\ d'incorporation\ de\ l'Al]) \quad (2.2)$$

L'ordre habituel des pulses de précurseur consiste en une alternance entre un pulse d'un précurseur organométallique (DEZ ou TMA) et un pulse de co-réactif (souvent H₂O), tel que représenté par la séquence suivante : DEZ/H₂O/TMA/H₂O/DEZ/H₂O. Le taux de dopage optimal en Al varie dans l'intervalle [2 ; 5] % [205]. C'est-à-dire que dans cet intervalle la conductivité et la transparence du film sont maximisées. Cet intervalle de valeurs n'est cependant pas toujours déterminé par des techniques analytiques élémentaires, mais correspond plutôt au taux de dopage en Al estimé en calculant le ratio des croissances par cycle ou des nombres de cycles d'Al₂O₃ (cycle Al-O) et de ZnO (cycle Zn-O) (voir Équation 2.3) qui peut différer du taux de dopage en Al obtenu expérimentalement. Nous utiliserons également cette estimation dans un premier temps.

$$\%Al\ at. = \frac{GPC_{Al_2O_3}}{GPC_{Al_2O_3} + n \times GPC_{ZnO}} \quad (2.3)$$

L'ajustement du taux de dopage peut s'effectuer en variant le ratio du nombre de cycles Al-O/Zn-O [205], la température de croissance [205][210], les temps de pulse [215] et purge [216][217], en coinjectant les précurseurs de Zn et d'Al [196][218] ou en utilisant un précurseur alternatif d'Al comme l'Al(O^{*i*}Pr)₃ [219][220] ou le Al(CH₃)₂(O^{*i*}Pr) (DMAI)[221]. Une autre solution est de modifier l'ordre des pulses de précurseur ("séquence") pour doper l'oxyde de zinc en Al. Il est par exemple possible d'utiliser la séquence DEZ/TMA/H₂O pour laquelle les pulses de DEZ et

TMA sont seulement espacés d'une purge à l'azote [222][223][224][225] contrairement à l'ordre habituel TMA/H₂O. Cette dernière solution peut améliorer la distribution des atomes d'Al, réduire la formation de structures nanolaminaires et mener à l'obtention de films de ZnO:Al avec de meilleures propriétés optoélectroniques. Jusqu'à présent, peu d'articles scientifiques comparent l'influence de la séquence sur la croissance et les propriétés du film. Par exemple, Na et al. ont présenté les mécanismes de croissance de trois séquences avec plusieurs ratios T:D, par acquisition avec une microbalance à quartz installée dans la chambre de réaction [226][227]. Ils ont mis en évidence que les interactions chimiques entre les composés moléculaires à base de Zn et d'Al dépendent de la séquence et du ratio T:D utilisés. De plus, ils montrent que la croissance et l'ensemble des propriétés du film sont impactées par la séquence. Pollock et al. se sont particulièrement intéressés aux propriétés structurales et à la résistivité des films de ZnO:Al synthétisés suivant trois séquences et pour un ratio T:D égal à 1:11 ou 1:12 [228]. Une de ces trois séquences leur a permis de générer un film de moindre résistivité indépendamment de son épaisseur, de sa texture et de sa taille de grains.

2.3.3 Conditions expérimentales

2.3.3.1 Dépôt de couches minces de ZnO:Al par ALD

Le Tableau 2.4 présente les conditions expérimentales du dépôt du ZnO:Al préparé à une température de croissance de 160 °C dans le réacteur Beneq TFS-200. La source d'Al est du TMA ($P_{vap\ sat} = 9$ Torr à 20 °C), de qualité Optograde, provenant de chez Rohm & Haas.

TABLE 2.4 – Conditions expérimentales pour le dépôt ALD du ZnO:Al. Les chiffres entre parenthèses dans la ligne sur le ratio T:D correspondent aux taux de dopage estimés par le ratio des croissances (Equation 2.3) par cycle du ZnO (GPC = 1,95 Å/cycle pour 360 cycles) et de l'Al₂O₃ (GPC = 1,22 Å/cycle).

Réacteur	Beneq TFS-200
Précurseurs	DEZ (T_{amb}), TMA (T_{amb}) et H ₂ O (T_{amb})
Substrats utilisés	Verre borosilicate (verre boro) 3 mm, Si (100)
Température de dépôt	160 °C
Ratio T:D	{1:10 (5,89 %) ; 1:20 (3,03 %) ; 1:40 (1,54 %) }
Séquence	{n1 ; n2 ; n3 ; n4 ; n5}(voir Figure 2.8)
Programme n1	TMA/N ₂ /H ₂ O/N ₂ = 0,15/0,5/0,1/0,7 s
Programme n2	TMA/N ₂ /DEZ/N ₂ = 0,15/0,5/0,1/0,7 s
Programme n3	H ₂ O/N ₂ /TMA/N ₂ /DEZ/N ₂ = 0,1/1/0,15/0,5/0,1/0,7 s
Programme n4	H ₂ O/N ₂ /TMA/N ₂ = 0,1/1/0,15/0,5 s
Programme n5	TMA/N ₂ = 0,15/0,5 s
Nombre de cycles	voir Tableau 2.5

L'étude globale a consisté en la variation du ratio T:D et de la séquence, c'est-à-dire l'ordre des pulses lors du cycle d'incorporation de l'Al. Trois ratios distincts ont été testés. Leur taux de dopage relatif, estimé par le ratio des GPC du ZnO

(GPC = 1,95 Å/cycle pour 360 cycles) et de l'Al₂O₃ (GPC = 1,22 Å/cycle) est indiqué dans le Tableau 2.4. En parallèle, cinq séquences différentes ont été testées et correspondent à un enchaînement de pulses entrecoupés de purge à l'azote (voir Tableau 2.4 et Figure 2.8).

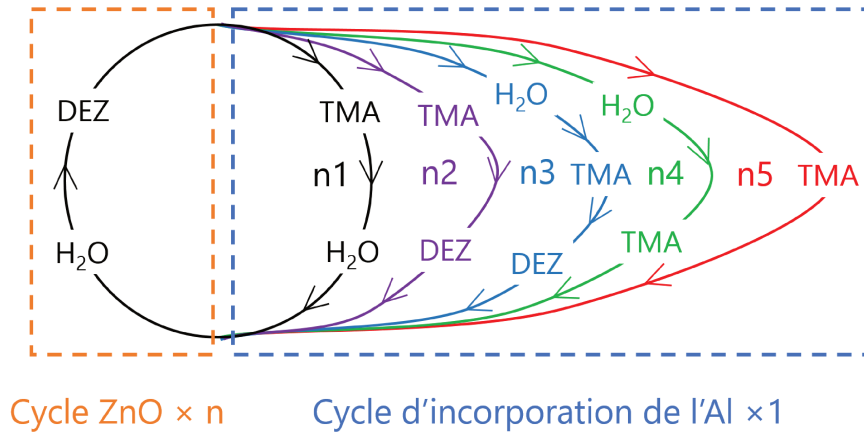


FIGURE 2.8 – Représentation schématique des cinq séquences étudiées pour le dépôt du ZnO :Al. Dans cette étude, n a pris différentes valeurs selon les séquences, de sorte à conserver un nombre constant de pulses métalliques entre toutes les séquences pour un même ratio : pour ratio T :D = 1 :10, n = {9 ; 10 } ; pour ratio T :D = 1 :20, n = {19 ; 20 } ; pour ratio T :D = 1 :40, n = {39 ; 40 }.

Le nombre de cycles a été choisi de sorte à conserver un nombre constant de pulses métalliques entre toutes les séquences pour un même ratio, comme précisé dans le Tableau 2.5. L'épaisseur des films était alors comprise dans l'intervalle [55 ; 80] nm. L'homogénéité en épaisseur du dépôt sur un substrat de verre boro de taille 10,5 × 10,5 cm, avec la séquence n1 et le ratio T:D = 1:10 a été vérifiée (voir Annexe B). La différence d'épaisseur entre les extrema n'est que de 4 %, ainsi on peut considérer le film comme homogène.

TABLE 2.5 – Précision des nombres de cycles/nombre de pulses métalliques utilisés pour chacun des films en fonction de la séquence et du ratio T:D.

Séquence		n1	n2	n3	n4	n5
Ratio T:D	1:10	440/440	400/440	400/440	440/440	440/440
	1:20	420/420	400/420	400/420	420/420	420/420
	1:40	410/410	400/410	400/410	410/410	410/410

Dans la suite de cette étude, l'expression "nx-film" fera référence au film de ZnO:Al dont la croissance a été réalisée selon la séquence nx avec x le numéro de la séquence. Par exemple, n1-film fait référence au film dont la croissance s'est faite selon la séquence n1. De plus, l'expression "ratio" pourra faire référence au ratio T:D.

2.3.3.2 Mesures *in situ* avec la microbalance à quartz (QCM)

Les expériences avec la QCM permettant l'étude des mécanismes de croissance ont été réalisées à $T_{dep} = 160$ °C pour les cinq séquences et à $T_{dep} = 200$ °C seulement pour les séquences n1 et n3. Afin de prendre en compte le volume supplémentaire dans la chambre de réaction lié à l'utilisation de la QCM et pour s'assurer d'être en condition de saturation, des temps de pulse (0,5 s) et purge (5 s) plus longs ont été choisis. Avant chaque dépôt de ZnO:Al, la surface était recouverte par un film d' Al_2O_3 d'environ 10 nm, servant de surface référence de départ.

Concernant l'analyse et la mise en forme des résultats, une moyenne sur cinq supercycles de ZnO:Al a permis d'améliorer la précision des mesures. La masse a été calculée à partir de l'épaisseur en considérant une densité de $5,61 \text{ g.cm}^{-3}$ (la densité typique du ZnO:Al déposé par ALD [229]). Les mesures *in situ* pour les 5 séquences ont ensuite été normalisées afin d'obtenir des ratios similaires [GPC (ZnO:Al)]:[GPC(i:ZnO)] que pour les analyses *ex situ*.

2.3.4 Variation du ratio T:D

2.3.4.1 Influence du ratio sur la croissance des films de ZnO:Al

Pour étudier l'influence du ratio T:D sur l'épaisseur du film, deux variables distinctes peuvent être considérées et sont présentées sur la Figure 2.9. La première est la croissance par cycle (GPC, en Å/cycle), obtenue par la division de l'épaisseur mesurée avec le nombre de cycles ALD. La seconde est la croissance par pulse métallique (GPMP pour *Growth Per Metallic Pulse*, en Å/pulse métallique), obtenue par la division de l'épaisseur mesurée avec le nombre total de pulses métalliques. Nous avons décidé de l'introduire car dans le cadre de notre étude, le nombre de pulses de TMA (source d'Al) diffère d'une séquence à une autre (voir Tableau 2.5).

D'après les Figures 2.9(a) et (b), le GPC est compris dans l'intervalle [1,45 ; 1,9] Å/cycle et le GPMP dans l'intervalle [1,3 ; 1,9] Å/cycle. La croissance (GPC et GPMP) est d'autant plus faible que le ratio T:D augmente. Dans notre étude, elle est donc maximale pour un ratio T:D de 1:40 et minimale pour un ratio de 1:10. La valeur maximale du GPC (1,9 Å/cycle) est atteinte avec la séquence n2 pour un ratio 1:40 et est inférieure au GPC de l'i:ZnO (1,95 Å/cycle). Le ralentissement de la croissance s'explique par un "empoisonnement" lié à la substitution du zinc par de l'aluminium dans la structure cristalline du ZnO [164][184]. On observe également une différenciation de la croissance selon la séquence utilisée et cet écart entre séquences est d'autant plus important que le ratio T:D est grand. Ce phénomène sera discuté dans la prochaine partie.

2.3.4.2 Influence du ratio sur les propriétés structurales

La Figure 2.10 présente les diffractogrammes GIXRD des films de ZnO:Al pour les cinq séquences et les trois ratios, ainsi que le diffractogramme de l'i:ZnO synthétisé à $T_{dep} = 160$ °C pour comparaison. Tous ont en commun les mêmes pics prépondérants pouvant être indexés comme étant ceux des cristallites diffractant selon les plans (100) à environ 32° , (101) à environ $36,5^\circ$ et (110) à environ $56,9^\circ$ de la structure hexagonale Würtzite de l'i:ZnO. En comparaison, on remarque cependant que le pic correspondant au plan (002) à environ $34,5^\circ$ est peu intense lorsque l'oxyde de zinc est dopé en Al. L'augmentation du ratio T:D s'accompagne d'une

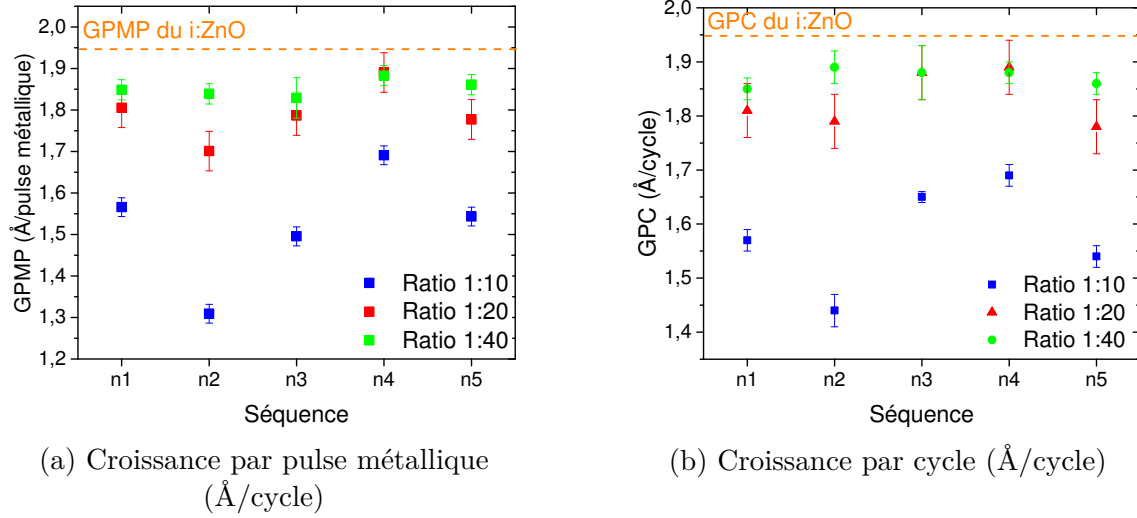


FIGURE 2.9 – Impact du ratio T:D et de la séquence sur la croissance des films de ZnO:Al ; (a) Croissance par pulse métallique (GPMP) ; (b) Croissance par cycle (GPC).

diminution de l'aire sous pic et de l'augmentation de la largeur à mi-hauteur. Ces observations sont caractéristiques d'une dégradation de la cristallinité avec l'incorporation en Al et ont aussi été mises en évidence par Banerjee et al. (substrat boro, $T_{dep} = 150$ °C), qui constatèrent que la structure s'amorphise pour de forts taux de dopage [209].

Sur la Figure 2.11, nous comparons les diffractogrammes GIXRD de n1-film de ratio 1:10 synthétisé à deux températures différentes : $T_{dep} = 160$ °C et 200 °C. D'après des mesures XRR, leur épaisseur est identique (non montré ici). La différence entre les diffractogrammes consiste en la présence du pic correspondant au plan (002) pour le film synthétisé à $T_{dep} = 200$ °C alors qu'il est absent sur le diffractogramme du film synthétisé à $T_{dep} = 160$ °C. L'orientation des cristallites mesurés (non parallèles à la surface) est ainsi impactée par la température de croissance, ce qui corrobore les travaux de Ahn et al. (substrat Si(001), ratio T:D = 1:19, mesures DRX en mode Bragg-Brentano) [210]. Comparativement au diffractogramme de l'i:ZnO, ils suggèrent que l'absence du pic correspondant à l'orientation selon le plan (002), dans leur cas préférentielle, soit liée à la présence résiduelle de groupements éthyle et méthyle ($CH_3CH_2^-$ et CH_3^-) incorporés dans le film à cause de réactions chimiques incomplètes pour des $T_{dep} \leq 200$ °C. Le plan (002) est chargé électriquement, c'est-à-dire qu'il contient des couches de cations Zn^{2+} ou d'anions O^{2-} , dans le cas de la structure de l'i:ZnO. Les groupements éthyle et méthyle, de type anions, pourraient alors adhérer aux cations Zn^{2+} répartis à la surface du plan (002) et ainsi perturber la croissance selon ce plan. Ceci résulterait en la croissance préférentielle selon le plan (100), neutre électriquement. Le plan (101) est, comme le plan (002), chargé électriquement, et il n'apparaît généralement pas sur les diffractogrammes des films de ZnO:Al (mesure par méthode Bragg-Brentano). Or, il apparaît clairement sur nos diffractogrammes. Cette présence peut être attribuée à la méthode de mesure par incidence rasante (cristallites non parallèles à la surface) ou à la faible épaisseur de nos films. Pour comprendre la présence du pic correspondant au plan (101), nous avons effectué une mesure de diffraction des rayons

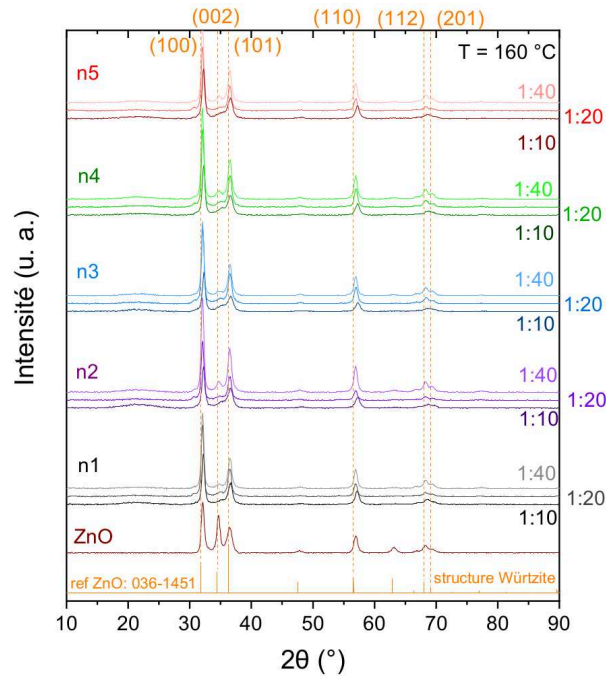


FIGURE 2.10 – Diffractogrammes des rayons X enregistrés en incidence rasante (GIXRD) de couches minces de ZnO:Al déposés sur un substrat verre boro pour différents ratios et séquences. Les diffractogrammes représentés ont été soustraits du fond continu et de la diffraction provenant du substrat (large pic autour de 22°).

X en méthode Bragg-Brentano sur un film de ZnO:Al de 700 nm d'épaisseur (non montré ici). Celle-ci montre une absence des pics correspondant aux plans (002) et (101). Ainsi, nous supposons que la présence du pic correspondant au plan (101) est dépendante de l'épaisseur (= nombre de cycles ALD), donc du nombre de cycles d'incorporation d'Al.

La Figure 2.12 montre la position des pics prépondérants en fonction de la séquence et du ratio T:D utilisés. On observe un décalage des pics des plans (100) et (110) vers les plus grands angles lorsque le ratio augmente (principalement pour le ratio (1:10)) ce qui corrobore la littérature [209][216]. Ce décalage est caractéristique d'une contrainte mécanique appliquée à la structure cristalline et s'explique ici par l'insertion en Al dans le film. Le rayon ionique de l' Al^{3+} étant inférieur à celui du Zn^{2+} qu'il substitue, sa présence engendre une diminution des distances interréticulaires et donc une contrainte. Ces données confirment que le taux d'Al inséré est plus important avec le ratio 1:10. Des différences apparaissent aussi en fonction de la séquence et seront discutées ultérieurement.

2.3.4.3 Influence du ratio sur les propriétés électriques

Les propriétés électriques du ZnO:Al sont principalement influencées par le taux d'incorporation en dopants Al et par la température de croissance du film [205]. L'épaisseur du film impacte aussi ces propriétés car elle influence l'état cristallin et notamment la taille des grains. Elle n'est pas fixe dans le cadre de notre étude car nos échantillons ont une épaisseur comprise entre 55 et 80 nm, et pour une même séquence, les épaisseurs des films varient au maximum de 25 nm entre les trois ratios

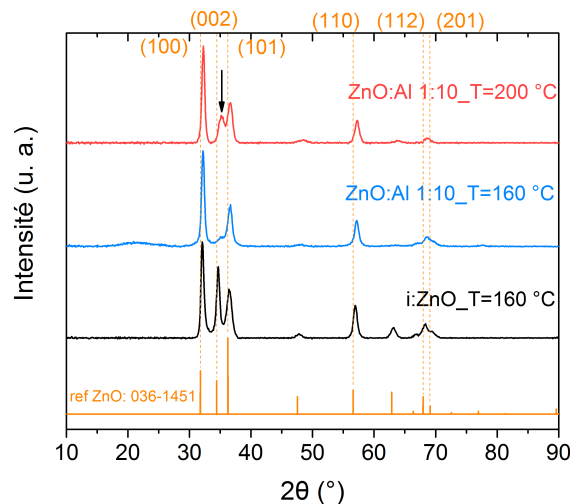


FIGURE 2.11 – Diffractogrammes des rayons X enregistrés en incidence rasante (GIXRD) de couches minces de ZnO:Al déposés sur un substrat verre boro avec la séquence n1 et un ratio T:D = 1:10, pour deux températures de croissance. Les diffractogrammes représentés ont été soustrait du fond continu et de la diffraction provenant du substrat (large pic autour de 22°).

T:D (n2-film). Nous ne discuterons cependant pas de cet impact sur les propriétés électriques. En effet, comme la variation d'épaisseur est relativement faible, nous considérerons ce paramètre comme moins impactant que le taux d'incorporation en Al. Dans un premier temps, nous nous concentrerons sur l'analyse de l'influence du ratio pour chaque séquence sur les propriétés électriques. Puis nous discuterons de nos valeurs comparées à celles reportées dans la littérature.

La Figure 2.13(a) confirme que le taux d'incorporation en Al influence la résistivité mais celle-ci varie différemment selon la séquence étudiée. Pour n1, la résistivité diminue continûment lorsque le ratio T:D augmente. Pour n2 et n5, la résistivité ne varie pas de manière significative. Pour n3, la résistivité augmente entre les ratios 1:20 et 1:10 (la différence de résistivité entre les ratios 1:10 et 1:20 est considérée comme négligeable). Pour n4, la résistivité diminue en passant du ratio 1:40 au ratio 1:20 puis augmente en passant au ratio 1:10. D'après la littérature, il est normal d'observer une augmentation de la résistivité lorsque le ratio augmente et mène à une [Al] supérieure à la limite de solubilité de l'aluminium dans la structure cristalline de l'i:ZnO (voir Partie 2.3.1.2). On peut supposer que cette limite est atteinte pour n3-film et n4-film avec le ratio 1:10 puisque leur résistivité augmente. Pour n1-film au contraire, on observe une augmentation de la concentration en porteurs libres entre les ratios 1:20 et 1:10 donc la structure cristalline de l'i:ZnO ne semble pas encore saturée ou l'est tout juste.

D'après la Figure 2.13(b), la concentration en porteurs libres augmente globalement avec le ratio T:D. Cela est justifié si on considère que chaque atome d'Al incorporé au film génère un porteur de charge libre. Pour n1, la concentration en porteurs libres est doublée entre chaque ratio (de $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à $1,9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), ce qui laisse suggérer que la concentration en dopants dans le film est aussi doublée. Pour n2, n4 et n5, l'augmentation de la concentration en porteurs libres est importante entre les ratios 1:40 et 1:20 mais plus faible entre les ratios 1:20 et 1:10. On

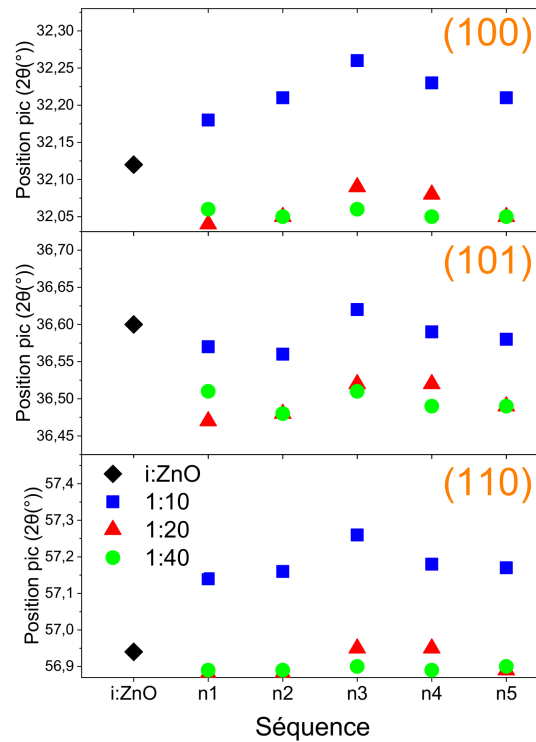


FIGURE 2.12 – Position angulaire des pics des plans diffractants (100), (101) et (110) d’après les diffractogrammes GIXRD en fonction du ratio T:D et de la séquence.

peut supposer que ce ralentissement de l’augmentation est lié à l’atteinte de la limite de solubilité de l’Al dans la structure cristalline de l’i:ZnO. D’ailleurs cela corrobore l’absence de variation ou l’augmentation de la résistivité constatées pour ces trois séquences entre les ratios 1:20 et 1:40. Pour n3, la concentration en porteurs libres reste stable entre les ratios 1:20 et 1:10 (à $9,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), ce qui suppose l’atteinte de la limite de solubilité dès le ratio 1:20. Pour être plus précis, cela suppose que les nouveaux dopants incorporés, mis en évidence par les caractérisations suivantes : épaisseur, résistivité, positions des pics sur les diffractogrammes, ne génèrent pas de charges libres. Banerjee et al. ont aussi constaté une saturation de la concentration en porteurs libres à partir d’un certain ratio [209] et ont remarqué qu’elle est liée à une augmentation de la résistivité comme dans le cas de n3 dans notre étude. En effet, lorsque la limite de solubilité de l’i:ZnO en Al est atteinte, les dopants ont une forte probabilité de ne pas être activés électriquement mais de se comporter comme des pièges électroniques. Wu et al. proposent une analyse à l’échelle locale d’une couche de dopants et suggèrent que la faible proportion d’Al activés électriquement est aussi liée aux distances interatomiques trop faibles entre atomes d’aluminium [230].

La Figure 2.13(c) montre de fortes variations de la mobilité en fonction de la séquence et du ratio utilisés (maximum de $9,4 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ pour n5-film avec un ratio de 1:40). Pour chacune des séquences, la mobilité diminue lorsque le ratio T:D augmente. Cette diminution est plus marquante entre les ratios 1:40 et 1:20 qu’entre les ratios 1:20 et 1:10, ce qui corrobore la tendance observée pour la concentration en porteurs libres, puisque ces deux grandeurs sont inversement proportionnelles (voir Équation 2.1). Pour les séquences n1 et n3, la variation de la mobilité entre les ratios 1:20 et 1:10 ne peut pas s’expliquer par les variations de la concentration

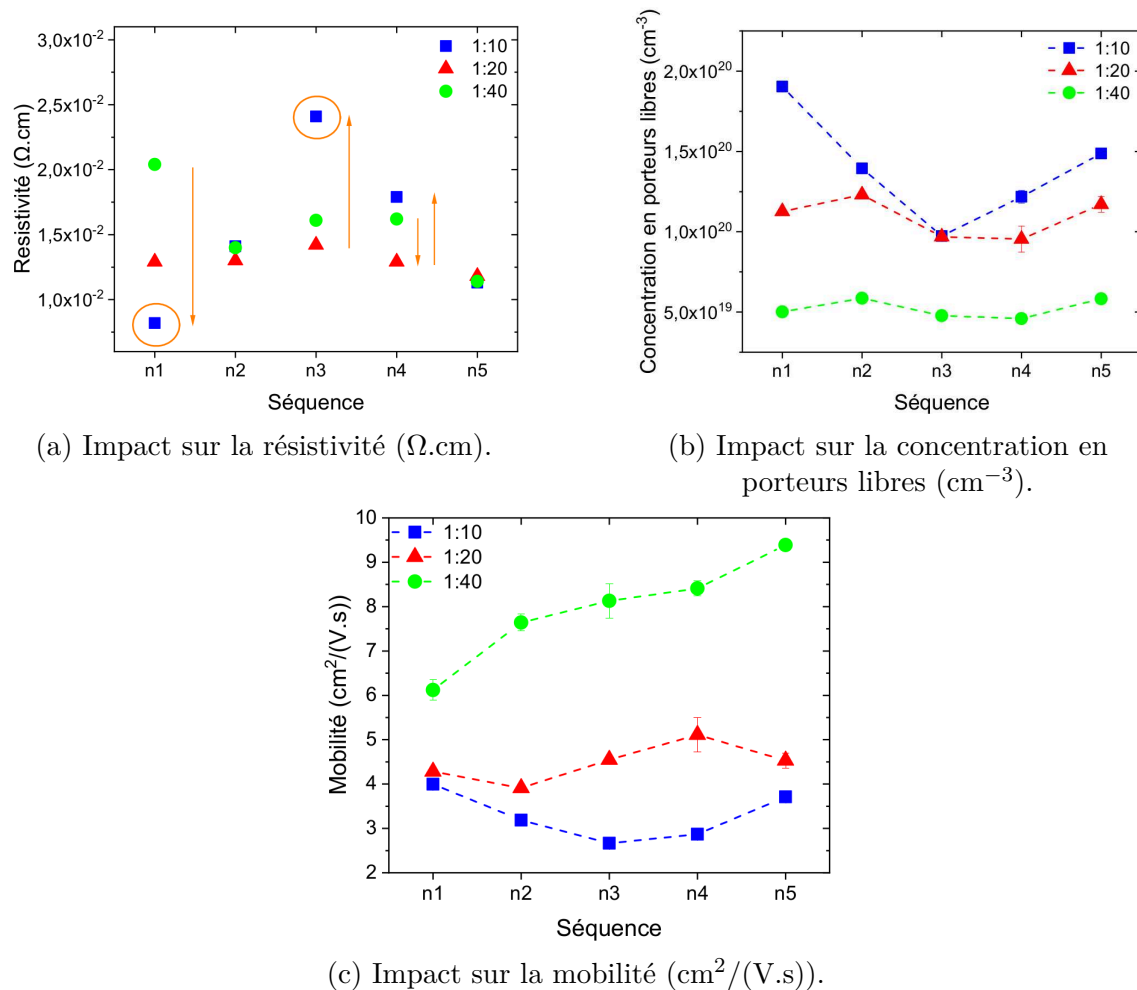


FIGURE 2.13 – Impact du ratio T:D et de la séquence sur les propriétés électriques des films de ZnO:Al mesurée par effet Hall (a) Résistivité; (b) Concentration en porteurs libres; (c) Mobilité électrique.

en porteurs libres. En effet, pour n1, la mobilité diminue peu entre ces deux ratios alors que dans le même temps le nombre de porteurs de charge double presque. Une amélioration de la cristallinité ou une réduction du nombre de défauts pourrait expliquer cette tendance. Pour n3, la mobilité diminue entre les ratios 1:20 et 1:10 alors que la concentration en porteurs libres stagne. Au contraire de n1, la tendance pour n3-film peut s'expliquer par l'apparition de nombreux défauts et/ou par une dépendance plus forte de la mobilité à la présence d'impuretés ionisées, corroborant l'hypothèse de l'atteinte de la limite de solubilité en Al.

Le film présentant ici la plus basse résistivité est n1-film avec un ratio 1:10. C'est donc le film le plus à même de servir en tant que couche fenêtre sur notre cellule CIGS, malgré sa plus faible mobilité ($4 \text{ cm}^2/(V.s)$). Sa résistivité vaut $8,3 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega.cm$ (contre $0,1 \text{ } \Omega.cm$ pour du i:ZnO), ce qui correspond aux valeurs reportées dans la littérature pour des films de ratio T:D, température de croissance et épaisseur similaires [209][231]. Elle est cependant très élevée si on la compare avec les films déposés par ALD les moins résistifs reportés dans la littérature. Par exemple, Huang et al. ont synthétisé un film de résistivité égale à $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega.cm$ et ayant une mobilité de $8,80 \text{ cm}^2/(V.s)$ [224]. Leur dépôt a été effectué avec une température de crois-

sance relativement élevée de 260 °C, avec un ratio T:D = 1:6 ([Al] = 3,31 at.%) et en associant au temps de pulse des précurseurs, un temps de pause ("*interrupted flow*"). Durant ce dernier, le flux de gaz est arrêté afin de maintenir le précurseur au sein de la chambre de réaction, ce qui permet d'allonger le temps de réaction. De la même équipe, avec la même technique et le même ratio mais avec une température de croissance de 300 °C, Lin et al. ont aussi synthétisé un film de faible résistivité ($6.10^{-4} \Omega.cm$) [222]. Leur mobilité est cette fois plus élevée car elle vaut $136 \text{ cm}^2/(V.s)$. Ils expliquent ce résultat par une nette amélioration de l'état cristallin de leur film ultramince (30 nm).

D'après la littérature (sans prendre en compte les études utilisant des temps de pause), dans notre étude, le ratio T:D optimal était supposé être le ratio 1:20, pour lequel la limite de solubilité en Al n'est pas dépassée (estimation [Al] = 3 %) et non le ratio 1:10 (voir Tableau 2.4). Ce point serait à vérifier, en parallèle d'une optimisation des propriétés électriques de nos films par la variation de certains paramètres de dépôt. Pour augmenter l'efficacité du dopage, donc le pourcentage d'atomes d'Al incorporés se comportant comme des donneurs d'électrons, Wu et al. recommandent de minimiser la distance interatomique Al-Al à environ 1 nm. Cela correspond à une concentration atomique locale en Al proche de 2,5 %, soit approximativement la limite de solubilité en Al de l'i:ZnO [230]. Sélectionner un précurseur d'Al de plus grand encombrement stérique que le TMA [221], inhiber les réactions chimiques de surface sur les groupes fonctionnels par adsorption d'éthanol [232] ou modifier l'ordre des pulses de précurseur [226] peuvent permettre de réduire l'adsorption en Al, et ainsi augmenter la distance latérale entre deux atomes d'Al, au cours d'un cycle d'incorporation en Al. Nous discuterons d'ailleurs plus en détail de l'influence de la séquence sur les propriétés électriques dans la prochaine partie. D'après la littérature, l'augmentation de la température de croissance et de l'épaisseur du film sont aussi de bonnes pistes pour réduire la résistivité de nos films.

2.3.4.4 Influence du ratio sur les propriétés optiques

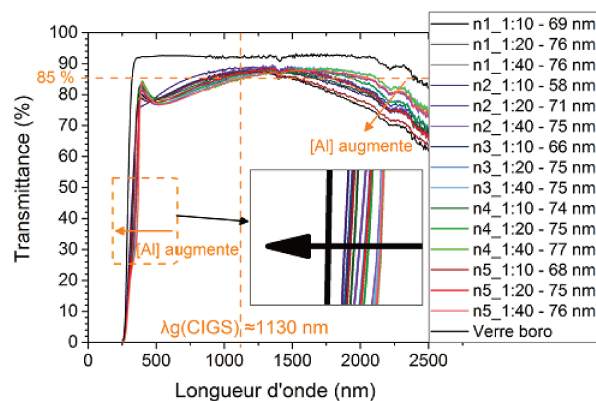
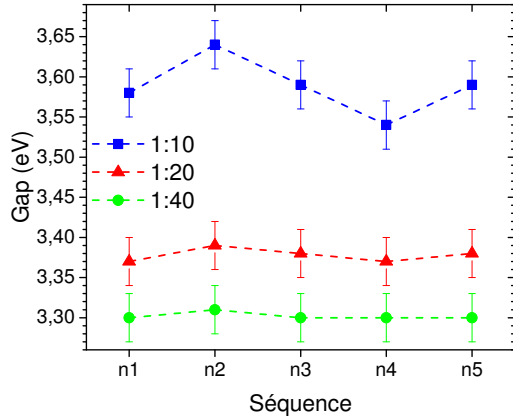


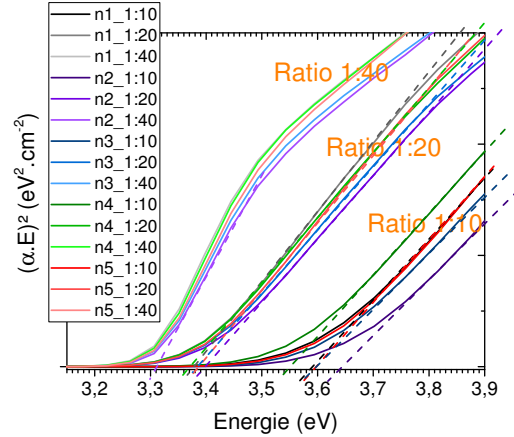
FIGURE 2.14 – Transmittance des films de ZnO:Al déposés sur du verre boro, en fonction du ratio T:D et de la séquence de dépôt.

Les spectres de transmittance de tous les échantillons sont présentés Figure 2.14. Ils sont comparés au spectre de transmittance de leur substrat en verre boro. Les empilements ZnO:Al/verre boro sont relativement transparents, avec des valeurs de

transmittance comprises entre 74 % et 89 % dans l'intervalle de longueur d'onde [380 ; 1130] nm, correspondant aux longueurs d'onde absorbées par le CIGS. Par normalisation, cela équivaut à des transmittances comprises entre 74 % et 96 % pour le ZnO:Al seul. Pour trois domaines spectraux : le proche infrarouge, la région : [400 ; 1200] nm et l'UV, nous remarquons une différence de transmittance pour les trois ratios.



(a) Impact du ratio et de la séquence sur le gap apparent.



(b) Détermination du gap apparent (E_g) par régression linéaire de la courbe $(\alpha.E)^2$. L'intersection entre la tangente à la courbe et l'axe des abscisses E correspond à E_g .

FIGURE 2.15 – Gap des films de ZnO:Al en fonction du ratio T:D et de la séquence de dépôt.

1. Dans le proche-infrarouge (NIR), nous observons une diminution de la transmittance lorsque le ratio croît. Ce phénomène s'explique par le modèle de Drude [233] et dépend de la concentration en porteurs libres et de la mobilité électrique. En effet, les porteurs de charge libres dans les OTC absorbent la lumière incidente de fréquence proche à celle de leur fréquence plasma, et utilisent son énergie pour réaliser des transitions intrabandes. Nos résultats permettent de constater que la transmittance est minimale pour le ratio 1:10 et particulièrement pour les séquences n1 et n5 ayant la concentration en porteurs libres la plus élevée (d'après les mesures par effet Hall). Il est ainsi judicieux de limiter la concentration en porteurs libres dans les OTC utilisés dans l'empilement de cellules solaires pour éviter cette perte de transparence du film dans le NIR.
2. Dans la région spectrale : [400 ; 1200] nm, la faible différence de transmittance est à attribuer principalement à la différence d'épaisseur des films. Lorsque l'épaisseur augmente, des franges d'interférence apparaissent sur les spectres UV-vis-NIR. Le pic autour de 400 nm correspond à cette première interférence.
3. Dans l'UV, l'effet Burstein-Moss [234] explique le décalage de la transmittance vers les plus petites longueurs d'onde lorsque le ratio croît. Le phénomène mène à $E_F - E_c > 0$ (avec E_F : l'énergie du niveau de Fermi et E_c : l'énergie minimale de la bande de conduction), c'est-à-dire à un remplissage des premiers niveaux

d'énergie de la bande de conduction par les porteurs de charge libres. En conséquence, cela conduit à l'élargissement du gap apparent (Figure 2.15(a)).

La régression linéaire des courbes $(\alpha.E)^2$ en fonction de l'énergie (d'après le formalisme de Tauc [235], voir Annexe A) permet la détermination de la valeur de gap direct apparent (voir Figure 2.15(b)). Alors que le ZnO non dopé a un gap de 3,25 eV, le dopage permet de l'accroître jusqu'à 3,64 eV (n2-film, 1:10) pour ces fines couches minces (voir Figure 2.15(a)). Le phénomène Burstein-Moss prédit une relation linéairement proportionnelle entre $N^{2/3}$ et ΔE_g ($E_g - E_{ZnO}$) [236] si on ignore certains effets quantiques [237]. La Figure 2.16 montre ce tracé sur lequel on peut cependant constater une absence de linéarité pour les 5 séquences. La concentration en porteurs libres ne dépend donc pas linéairement du nombre de dopants Al^{3+} incorporés dans la structure cristalline de l'i:ZnO comme nous le supposions déjà après l'analyse des propriétés électriques (voir Partie 2.3.4.3). Une possible explication est la formation locale d'une phase métastable de grand gap, tel que $(ZnO)_3(Al_2O_3)$ dans l'environnement local des plans d'atomes d'Al sursaturant la structure cristalline de l'i:ZnO comme proposé par Yoshioka et al. [211].

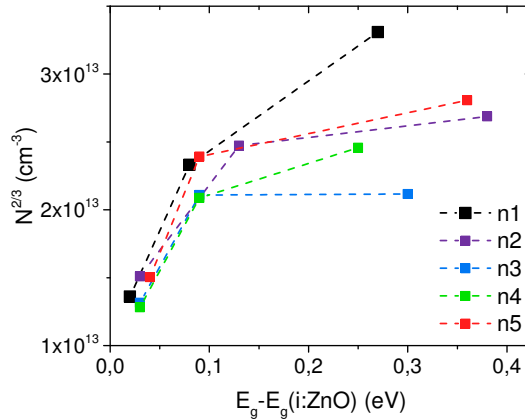


FIGURE 2.16 – Relation entre la (concentration en porteurs libres)^{2/3} et la modification du gap pour un semi-conducteur dégénéré de ZnO:Al.

2.3.4.5 Conclusion

Dans un premier temps, nous avons discuté de l'influence du ratio de dopage T:D sur la croissance des films de ZnO:Al, leurs propriétés structurales, électriques et optiques. Le ratio 1:10 engendre les plus fortes différences de croissance et propriétés (électriques et optiques) avec l'i:ZnO. Contrairement à la littérature, c'est avec ce ratio, permettant théoriquement une concentration supérieure à la limite de solubilité en Al de la structure cristalline du i:ZnO (environ 3 %) qu'est obtenu le film de plus faible résistivité et non avec le ratio 1:20. L'accroissement du ratio permet d'élargir le gap apparent donc d'améliorer la transparence dans l'UV mais la transmission diminue dans le proche infrarouge à cause des fortes concentrations en porteurs libres. Un compromis doit ainsi être trouvé entre faible résistivité et transparence du film. Des expériences seront effectuées pour déterminer quel est le film le plus adéquat pour la réalisation de la couche fenêtrée des cellules solaires CIGS.

2.3.5 Modification de la séquence d'incorporation

Les résultats de cette sous-section ont fait l'objet d'un article détaillé, intitulé "Impact of the sequence of precursor introduction on the growth and properties of Atomic Layer Deposited Al-doped ZnO films" [238].

Dans cette partie, l'influence de la séquence d'incorporation de l'Al ("séquence") sur la croissance et les propriétés (structurales, électriques et optiques) est discutée pour une température de croissance de 160 °C. L'utilisation de la microbalance à quartz (QCM) permet cette fois d'étudier finement les mécanismes de croissance des films par l'enregistrement des variations d'épaisseur et de masse surfacique (pour simplifier la lecture, le terme "masse" sera généralement employé dans le texte) au cours des dépôts. D'après la partie précédente, le ratio T:D = 1:10 est le plus approprié pour comparer ces séquences. En effet, il permet d'accroître les différences de propriétés entre chaque film, due à une incorporation en Al plus importante par rapport aux autres ratios. Les corrélations entre les propriétés structurales, électriques, optiques et la composition sont mises en évidence dans la suite pour comprendre les mécanismes de croissance des films pour chaque séquence.

2.3.5.1 Influence de la séquence sur la croissance des films

2.3.5.1.1 Étude de la croissance pour $T_{dep} = 160$ °C

Cette première sous-partie discute de la croissance en analysant les résultats des mesures *ex situ* (XRR) de l'épaisseur et les mesures *in situ* à la QCM présentant les variations de masse en fonction du temps.

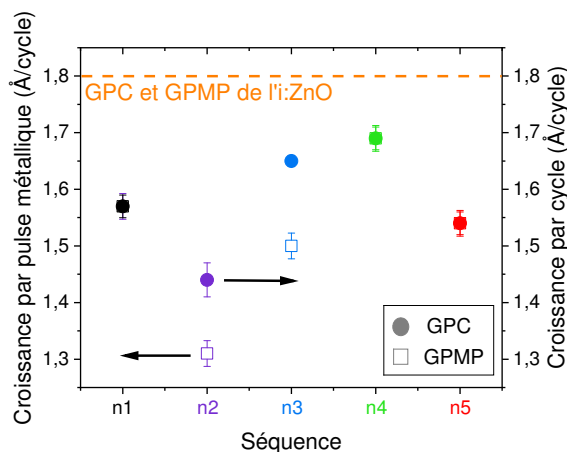


FIGURE 2.17 – Influence de la séquence sur la croissance par cycle (GPC en Å/cycle, cercles pleins) et sur la croissance par pulse métallique (GPMP en Å/cycle, carrés vides) des films de ZnO:Al de ratio T:D = 1:10. Les valeurs obtenues pour l'i:ZnO sont tracées en orange. Les symboles pour la GPC et la GPMP sont superposés pour n1, n4 et n5.

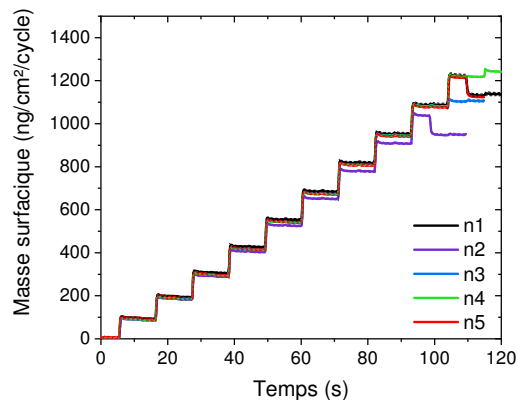
La Figure 2.17 combine le GPC et le GPMP présentés aux Figures 2.9 pour le ratio 1:10 afin de montrer l'influence de la séquence sur la croissance. Nous rappelons que le nombre de pulses métalliques est identique entre ces cinq séquences (440) mais

le nombre total de pulse diffère (400 pour les séquences n2 et n3 contre 440 pour les séquences n1, n4 et n5), ce qui explique la différence entre le GPC et le GPMP pour les séquences n2 et n3. La Figure 2.17 permet d'ordonner les croissances GPC et GPMP dans l'ordre croissant de séquences suivant :

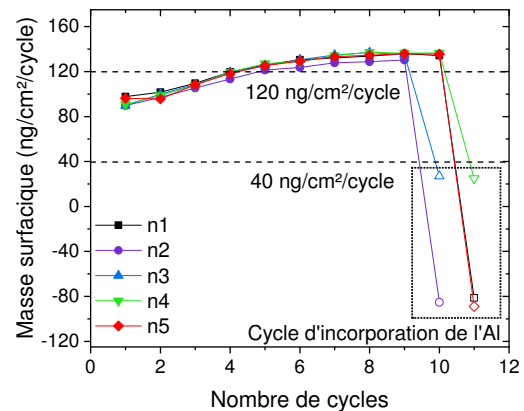
1. GPMP : $n4 > n1 \approx n5 > n3 > n2$
2. GPC : $n4 > n3 > n1 \approx n5 > n2$

Cet ordre est valable pour les trois ratios, comme observé sur la Figure 2.9. La séquence n4 permet alors d'obtenir la croissance la plus rapide, au contraire de la séquence n2. La séquence n3 est mieux classé lorsqu'on compare le GPC, elle est 2^{ème} contre 4^{ème} dans le classement du GPMP. Cela sous-entend qu'un de ses pulses métalliques n'est pas utile à la croissance. Des données plus précises étaient nécessaires pour étayer la discussion sur ces résultats préliminaires, obtenus par mesures *ex situ* (XRR). Ainsi, les variations de la masse surfacique basées sur l'adsorption et la désorption moléculaire au cours du dépôt des films de ZnO:Al ont été enregistrées *in situ* avec une QCM.

La Figure 2.18(a) montre les variations de masse sur l'ensemble d'un supercycle pour les 5 séquences. En moyenne, un gain de masse surfacique de [950 ; 1250] $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ est constaté par supercycle selon la séquence utilisée, ce qui correspond à un gain équivalent en épaisseur de [1,9 ; 2,2] nm. Cette valeur d'épaisseur gagnée sur un supercycle est supérieure à celle pouvant être calculée à partir des mesures XRR (voir Figure 2.17). En effet, dans le tracé des mesures *in situ*, nous ne prenons pas en compte la phase de nucléation sur le cristal de quartz couvert par l' Al_2O_3 . Durant cette phase, la vitesse de croissance est souvent plus faible que durant la phase de croissance régulière. C'est par exemple le cas pour la croissance de l'i:ZnO comme observé sur la Figure 2.5.



(a) Variation de la masse surfacique en fonction du temps sur l'ensemble d'un supercycle.



(b) Variation de la masse surfacique par cycle ALD au sein d'un supercycle.

FIGURE 2.18 – Variations de la masse surfacique au cours d'un supercycle de dépôt du ZnO:Al de ratio 1:10, enregistrées par QCM pour les cinq séquences.

La Figure 2.18(b) illustre le gain de masse par cycle au sein d'un supercycle. Les cinq courbes sont approximativement superposées exceptée celle de la séquence n2 qui est plus basse que les autres. Cela indique que le gain de masse est en moyenne plus faible lors de chaque cycle du supercycle. Les lignes en pointillés correspondent

à la variation moyenne de masse lors des cycles de l'i:ZnO (120 ng/cm² par cycle ou 2,13 Å/cycle) et de l'Al₂O₃ (40 ng/cm² par cycle ou 1,01 Å/cycle) (voir Figure 1.27). Elles sont cohérentes avec les valeurs de la littérature [184][226]. La variation de masse n'est pas constante sur l'ensemble du supercycle car les premiers cycles O-Zn montrent un gain de masse réduit comparé au gain de masse moyen obtenu lors de la croissance régulière de l'i:ZnO (120 ng/cm² par cycle). La période de nucléation suivant le cycle d'incorporation de l'Al dure approximativement 4 à 5 cycles, ce qui signifie que 4 à 5 cycles O-Zn sont nécessaires pour retrouver un gain de masse supérieur ou égal à 120 ng/cm² par cycle. Ce gain stagne ensuite pour les cycles suivants [184][226]. L'incorporation d'atomes d'Al a donc un rôle inhibiteur vis-à-vis de la croissance. En effet, pour toutes les séquences, le gain de masse est énormément réduit durant le cycle d'incorporation de l'Al. Pour les séquences n3 et n4, il est proche du gain moyen de masse lors d'un cycle d'Al₂O₃, soit 40 ng/cm² par cycle, alors que pour n1, n4 et n5, le gain de masse est négatif, proche de -90 ng/cm² par cycle.

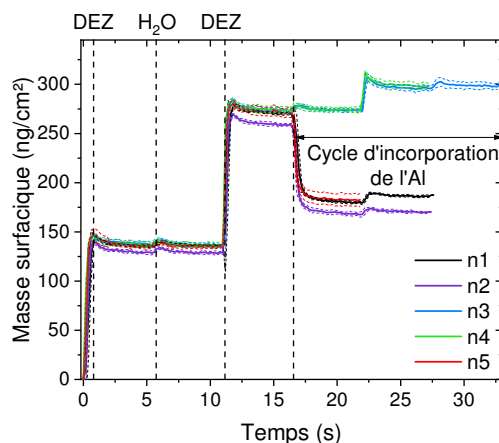


FIGURE 2.19 – Superposition des variations de la masse surfacique durant le cycle d'incorporation de l'Al (moyenne sur 5 supercycles) lors de la croissance de film de ZnO:Al de ratio 1:10, enregistrée par QCM pour les cinq séquences.

Les variations de masse au cours des cinq cycles d'incorporation de l'Al ont été superposées et sont mises en évidence sur la Figure 2.19. Durant les cycles O-Zn, la masse est principalement modifiée lors du pulse de DEZ alors que les pulses d'H₂O ne l'impactent que très peu. Pour les cinq séquences, la variation de masse est similaire jusqu'au début du cycle d'incorporation d'Al, excepté pour n2 dont la valeur massique atteinte est plus faible. Au cours du cycle d'incorporation de l'Al, les variations de masse dépendent de l'ordre des pulses et ainsi diffèrent d'une séquence à une autre. Quand le pulse de TMA suit un pulse de DEZ (séquences n1, n4 et n5), une perte de masse de -90 ± 1 ng/cm² est observée, ce qui est inférieure en valeur absolue au gain de masse obtenu lors du précédent pulse de DEZ ($+133 \pm 3$ ng/cm²). Quand le pulse de TMA suit un pulse d'eau (séquences n3 et n4), une augmentation de masse est enregistrée, correspondant à un gain de [22 ; 24] ng/cm², ce qui est inférieur au gain d'environ $+40$ ng/cm² constaté dans ce cas par Na et al. [226]. La différence de température de dépôt entre nos expériences (160 °C) et celles de Na et al. (125 °C) peut expliquer cette différence comme nous le verrons ultérieurement. Une légère augmentation de masse est aussi visible lors du pulse d'H₂O suivant le pulse de TMA pour la séquence n1 : $+7,5$ ng/cm² par cycle, et lors

du pulse de DEZ suivant le pulse TMA pour les séquences n2 et n3 : +2,8 ng/cm² par cycle pour n2 et +2,5 ng/cm² par cycle pour n3.

Ces mécanismes sont principalement basés sur des échanges de ligands entre des groupements alkyles adsorbés en surface et de l'eau ou entre des groupements métal-hydroxyle adsorbés et un précurseur métallique de type alkyle, qui libèrent des molécules d'alcane (Voir Équations 1.22 et 1.20). Deux autres phénomènes, décrits en détail dans la littérature [164][184][226][239], sont aussi ici en jeu :

1. la gravure des groupements de surface d'alkyle de zinc par le TMA [164][212][226] avec l'émission de molécules de Zn(CH₃)₂ [239] et menant à une perte de masse.
2. la relative stabilité des groupements de méthyle aluminium exposés à du DEZ menant à un changement de masse mineur [164][226].

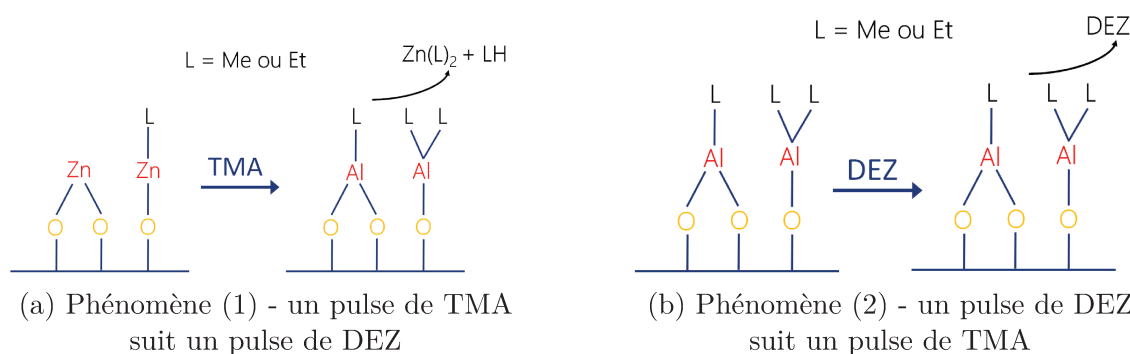


FIGURE 2.20 – Représentations schématiques des phénomènes (1) et (2), respectant la conformation pontée du Zn sur l'O [186]. Le groupement méthyle (CH₃) est abrégé en "Me" et le groupement éthyle (C₂H₅) en "Et".

Le phénomène (1) (voir Figure 2.20(a)) a lieu quand un pulse de TMA suit un pulse de DEZ (cas des séquences n1, n2 et n5) et l'équation le régissant est la suivante (le groupement méthyle (CH₃) est abrégé en "Me" et le groupement éthyle (C₂H₅) en "Et") :



D'après la Figure 2.19 et le calcul des ratios massiques, la perte de masse liée au phénomène (1) (-90 ng.cm⁻²) est assez élevée pour considérer la désorption aditionnelle de groupements de C₂H₆ aux groupements Zn(CH₃)₂.

Le phénomène (2) (voir Figure 2.20(b)) est attendu quand un pulse de DEZ suit un pulse de TMA (séquences n2 et n3) et l'équation le régissant est la suivante :



La stabilité du groupement de méthyle d'Al exposé à du DEZ peut s'expliquer par la liaison chimique plus stable entre Al-O (511-512,1 kJ/mol [224][229]) qu'entre Zn-O (271-284,1 kJ/mol [224][229]). Le gain de masse mineur observé dans le cas de ce phénomène (2) (Figure 2.19) peut être attribué à la passivation des sites de défauts superficiels [228] ou à la saturation des derniers groupements hydroxyles de

surface libres.

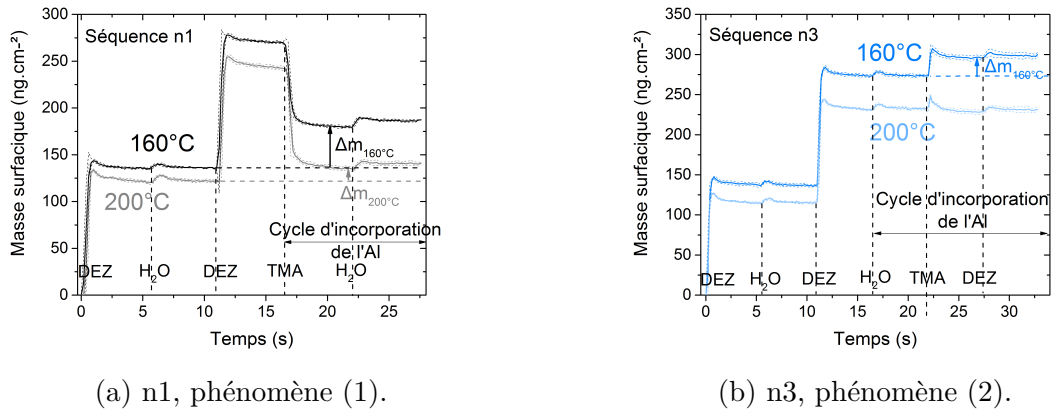
Ces deux phénomènes influencent la croissance des films de ZnO:Al et ainsi expliquent les différences de croissance entre les cinq séquences que nous allons maintenant expliquer.

La séquence n4, pour laquelle des pulses d'eau alternent avec des pulses métalliques, a le GPMP, le GPC et la prise de masse sur un supercycle les plus élevés des cinq séquences. D'après nos résultats sur cette séquence, la prise de masse lors des cycles O-Zn est similaire au gain de masse moyen observé dans le cas du dépôt de i:ZnO alors que la prise de masse lors du cycle d'incorporation de l'Al est similaire au gain de masse moyen obtenu lors du dépôt de l'Al₂O₃. Pour la séquence n3, le cycle d'incorporation en Al contient un pulse supplémentaire de DEZ qui suit le pulse de TMA. Un gain de masse similaire à n4 et un GPC très légèrement inférieur sont observés. Cela met en évidence l'impact mineur du phénomène (2) sur la croissance. La séquence n2 affiche les plus faibles GPMP, GPC et valeurs de prises de masse sur un supercycle. De plus, une forte perte de masse est observée durant le pulse de TMA (-90 ng.cm⁻²) et seulement un faible gain de masse apparaît durant le pulse suivant de DEZ (+2,5 ng.cm⁻²). Cela peut indiquer que les espèces d'Al adsorbées durant le pulse de TMA recouvre la même zone superficielle peu importe le pulse de précurseur qui précède ou qu'elles génèrent un nombre similaire de défauts superficiels. En comparaison avec n1, l'exposition du substrat au TMA est suivi pour la séquence n2 par un pulse de DEZ plutôt qu'un pulse d'H₂O, ce qui mène à la réduction du GPC, GPMP et du gain de masse observé durant le cycle d'incorporation en Al par la QCM. En effet, le pulse de DEZ pour n2 conduit seulement à de l'adsorption sur les groupes hydroxyles restants en surface, alors que le pulse d'H₂O pour n1 conduit majoritairement à de l'adsorption sur les groupements Al en surface, ce qui mène à un gain de masse (+7,5 ng/cm²) similaire à celui obtenu pour le dépôt d'Al₂O₃ (+6,1 ng/cm²). Pour finir, le supercycle de la séquence n2 contient moins de cycles O-Zn entre chaque cycle d'incorporation de l'Al. Cela explique la relativement basse croissance par cycle (*versus* n1 et n5) puisque qu'importe la séquence, un gain de masse plus faible est observé pour les 4-5 premiers cycles O-Zn suivant le cycle d'incorporation de l'Al comparé à la croissance régulière de l'i:ZnO [226][184]. Cela impacte plus négativement le GPC global que le gain de masse mineur qui peut être attendu du phénomène (2) (n2 *versus* n5) ne l'impacte positivement. Les courbes de variation de la masse pour les séquences n1 et n5 affichent une perte de masse similaire durant le pulse de TMA, ce qui est attribué au phénomène (1). Le pulse d'H₂O additionnel dans le cas de n1 ne contribue pas de manière significative au gain de masse général lors du dépôt, ce qui ne permet pas au GPC et GPMP de ces deux séquences de se différencier.

2.3.5.1.2 Étude de la croissance pour $T_{dep} = 200$ °C

L'influence de la température de dépôt sur les variations de masse a aussi été étudiée par des mesures *in situ* avec la QCM pour les séquences n1 et n3 à $T_{dep} = 200$ °C (voir Figure 2.21). Nous nous sommes intéressés aux variations de masse lors du cycle d'incorporation de l'Al et particulièrement aux variations lors des phénomènes (1) et (2) décrits plus haut.

A $T_{dep} = 200$ °C, le phénomène (1) présente un taux de gravure plus important



(a) n1, phénomène (1).

(b) n3, phénomène (2).

FIGURE 2.21 – Comparaison des variations de masse surfacique en fonction du temps lors du cycle d’incorporation de l’Al à 160 °C et 200 °C.

(Δm plus faible sur la Figure 2.21(a)) alors que le phénomène (2) mène à une variation de masse similaire (gain après le dernier pulse DEZ faible sur la Figure 2.21(b)) que celle observée à $T_{dep} = 160$ °C. De plus, pour n3, au cours du pulse de TMA qui suit le pulse d’H₂O, nous observons une légère perte de masse à 200 °C alors qu’il y a un gain de masse à 160 °C (Δm). Nous avons remarqué que ces différences de variation pour les phénomènes (1) et (2) observées entre 160 °C et 200 °C sont analogues à la tendance observée dans d’autres études quand on augmente le ratio T:D [184][226]. En effet, pour le ratio T:D = 1:4, comparé aux ratios 1:10 et 1:19, une masse plus importante est perdue au cours du phénomène (1) et il y a une perte plutôt qu’un gain de masse lorsque le pulse de TMA suit un pulse d’H₂O [226]. Une gravure est ainsi également possible avec cet ordre de pulse (H₂O/TMA) lorsque le ratio T:D est augmenté [184]. Na et al. suggèrent que les espèces à base d’Al sont plus facilement mélangées dans les couches de ZnO avec un tel ratio, en observant une modification de la liaison prépondérante de Zn-O à Zn-O-Al quand le ratio T:D augmente [226]. Les similitudes de résultats suggèrent qu’une amélioration du mélange entre espèces de Zn et d’Al peut aussi avoir lieu en augmentant la température de dépôt. En effet, le précurseur TMA pourrait réagir plus rapidement avec le film grâce à l’acquisition par le substrat d’énergie supplémentaire, ce qui mènerait à une substitution d’une plus grande quantité d’atomes de Zn. Ce mélange a été démontré comme étant bénéfique pour améliorer les propriétés électriques des films de ZnO:Al [210][222] et dans notre cas n1-film présente une résistivité plus basse ($3,5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) quand il croît à 200 °C.

2.3.5.2 Influence de la séquence sur les propriétés et la composition des films

Les propriétés structurales, électriques, morphologiques et la composition des films de ZnO:Al sont discutées successivement puis en parallèle car des corrélations existent entre elles.

2.3.5.2.1 Influence de la séquence sur les propriétés structurales

Les diffractogrammes obtenus pour les cinq séquences sont peu différents (voir

Figure 2.10). La séquence n'a donc qu'un faible impact sur la cristallinité des films. Cela peut s'expliquer par la similitude ou la faible variation d'une séquence à une autre des paramètres impactant les diffractogrammes : température de dépôt et taux d'incorporation en Al (voir Partie 2.3.1.1).

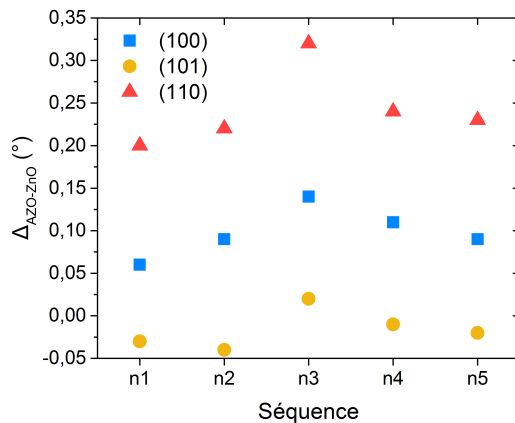


FIGURE 2.22 – Positions des pics de diffraction des films de ZnO:Al (2θ en °) pour les trois plans principaux (100), (101) et (110) et comparaison avec l'i:ZnO (ICDD 00-036-1451).

La position des pics correspondant aux plans (100) et (110) est cependant dépendante de la séquence utilisée (voir Figure 2.22), ce qui suggère une différence d'incorporation en Al dans les films. La plus haute position angulaire est obtenue pour n3 alors que les pics de n1 ont les positions angulaires les plus faibles. Ainsi, on peut supposer que la séquence n3 mène au taux d'incorporation en Al par pulse métallique le plus haut alors que la séquence n1 mène au taux le plus bas.

2.3.5.2.2 Influence de la séquence sur la composition

Les mesures d'EDS couplées à un Microscope Électronique à Balayage (MEB) et à un Microscope Électronique à Balayage par Transmission (MEBT) confirment l'hypothèse précédente. En effet, la fraction molaire en aluminium déterminée par MEB-EDS (voir Figure 2.23) et notée AF_{MEB} (soit $\%Al / (\%Al + \%Zn)$) dépend de la séquence et peut se classer dans l'ordre suivant : $AF_{n2} \approx AF_{n3} > AF_{n4} > AF_{n5} > AF_{n1}$.

Les films résultant des séquences n3 et n4 ne présentent pas la même AF_{MEB} . Pourtant, notre étude sur la croissance suggère un taux d'incorporation en Al comparable car les variations de masse sont similaires durant les cycles d'incorporation en Al. De plus, n3-film et n4-film, précédemment étudiés par une autre équipe [226], présentaient une épaisseur et un ratio Al/Zn similaires (pour T:D = 1:19). AF_{n3} est ici supérieure à AF_{n4} , ce qui pourrait s'expliquer par une moindre concentration en Zn dans n3-film. En effet, le pulse de DEZ supplémentaire dans la séquence de n3 n'affecte pas significativement la croissance et donc seulement une faible quantité d'atomes de Zn s'incorpore au film durant ce pulse. Par contraste, pour la séquence n4, les pulses métalliques ne sont pas affectés par les phénomènes (1) et (2) (voir Partie 2.3.5.1). De plus, d'après les résultats MEB-EDS, toutes les valeurs de AF_{MEB} exceptée celle de n4 diffère de la valeur estimée avec le ratio T:D = 1:10 ($AF = 9,1\%$), correspondant au cas où chaque pulse métallique (TMA et DEZ) contribue

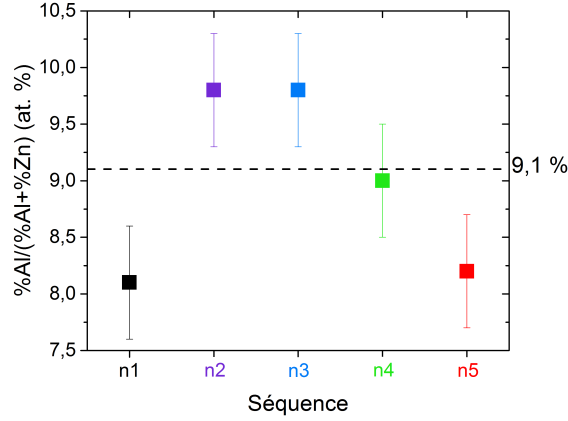


FIGURE 2.23 – Fraction molaire en aluminium déterminée par MEB-EDS ($AF_{MEB} = \%Al / (\%Al + \%Zn)$) pour les cinq films de ZnO:Al (épaisseur = [57; 75] nm). La fraction molaire en Al estimée avec le ratio T:D = 1:10 ($AF = 9,1\%$), si chaque pulse métallique délivrait autant d’atomes, est tracée sur le graphe.

de manière équivalente à l’incorporation d’atomes dans le film. Ainsi, la séquence n4 semble mener approximativement à un film composé d’un atome d’Al pour 10 atomes de Zn. L’égalité entre AF_{n3} et AF_{n2} peut aussi s’expliquer par une faible concentration en Zn dans n2-film comparé à n1, n4 et n5-films, et cela est due aux phénomènes (1) et (2) qui soit gravent les groupements de Zn en surface, soit empêchent leur adsorption.

Pour $T_{dep} = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$, n5-film présente une [Al] inférieure à n3 et n4-films [226]. Dans notre étude, AF_{n1} est encore plus faible que AF_{n5} , ce qui signifie que le second pulse d’H₂O suivant le pulse de TMA pour la séquence n1, peut soit réduire l’adsorption en Al dans le film ou soit améliorer l’adsorption des molécules de DEZ des pulses suivants. La deuxième supposition est soulignée par le fait que n1-film contient plus de porteurs de charge libres que n5-film (voir Figure 2.13 ou Figure 2.27).

TABLE 2.6 – Composition de n1-film et n3-film en Zn, Al et O déterminée par MET-EDS.

Échantillon	%Zn	%O	%Al	%O/(%Zn+%Al)	AF_{MEBT} (%)
n1-film	44,3	50,5	5,2	1,02	10,6
n3-film	39,9	53,9	6,1	1,17	13,3

La composition en Zn, Al et O de n1-film et n3-film a été déterminée plus précisément par des mesures EDS couplées à un MEBT (MET-EDS) (voir Tableau 2.6) et montre une plus forte concentration en Al dans n3-film (6,1 %) comparée à n1-film (5,2 %). Ces compositions permettent d’estimer l’intervalle des valeurs du AF_{MEBT} dans les films n2, n4 et n5 à [10; 13] %. En général, les AF_{MEBT} sont significativement plus élevées que les AF_{MEB} , car le taux de dopage est sous-estimé par les mesures EDS couplées au MEB.

Ces deux concentrations en aluminium sont supérieures à la limite de solubilité du ZnO (3 %). Il est ainsi étonnant d’observer une résistivité inférieure pour n1-film de ratio 1 :10, comparé au film de ratio 1 :20 (voir 2.3.4.3).

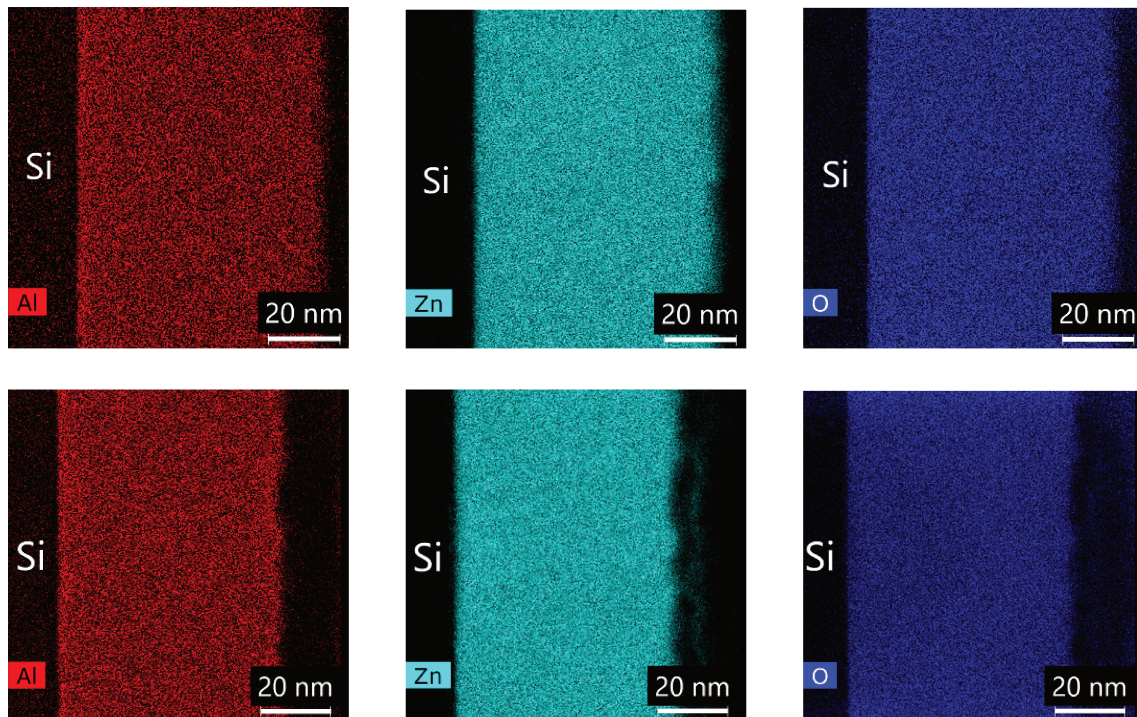


FIGURE 2.24 – Cartographie MEBT-EDS présentant la distribution des atomes d’Al, de Zn et d’O pour n1-film (première ligne) et n3-film (deuxième ligne).

Le MET-EDS montre aussi que les atomes Al, Zn et O sont distribués homogènement dans n1-film et n3-film mais avec une composition plus riche en Al à l’interface avec le substrat en Si (voir Figures 2.24). En effet, à l’interface, $AF_{MET-n1} = 19\%$ et $AF_{MET-n3} = 17,5\%$. Cette évolution de la composition du film tandis que le film croît met en évidence la dépendance au substrat de ce dépôt ALD.

2.3.5.2.3 Influence de la séquence sur la morphologie

Des images ont aussi été acquises par Microscope Électronique à Transmission à haute résolution (HRMET) et par Microscope Électronique à Balayage par Transmission (MEBT) pour comparer les morphologies de n1-film et n3-film. Ces analyses ont été conduites au Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N) par Gilles Patriarche. Les morphologies de ces deux échantillons sont globalement similaires donc seules des images de n3-film sont présentées.

Les images HRMET en coupe confirment le caractère polycristallin de la structure du ZnO:Al (voir Figure 2.25). La forme des cristallites est irrégulière et leur distribution de taille est large avec des longueurs/diamètres allant de quelques nanomètres à 25 nm. Plusieurs couches d’atomes désordonnés semblent correspondre à des joints de grain peuvent être observées entre des cristallites voisins de différentes orientations. Comme la taille des grains est ici petite, beaucoup de joints de grain sont visibles. Aucune zone amorphe ou cluster d’atomes démontrant la présence d’une phase secondaire n’est observable.

Pour finir, la Transformée de Fourier (TF) de l’image en champ sombre HAADF (pour *High Angle Annular Dark Field*, voir Figure 2.26(a)) acquise avec le logiciel

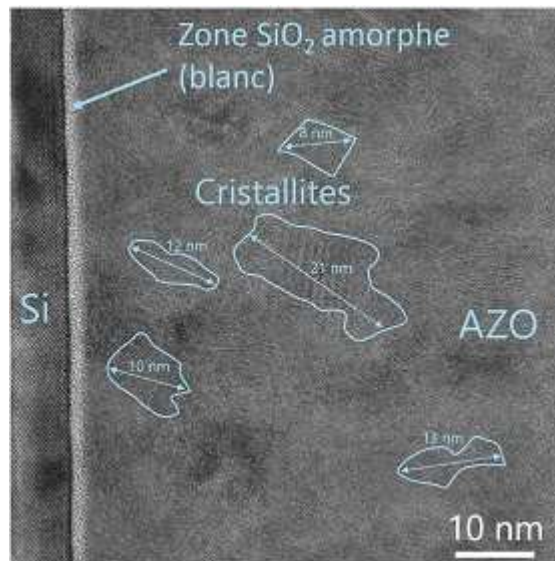


FIGURE 2.25 – Image MET à haute résolution (HRMET) en coupe de n3-film déposé sur Si.

Image J [240] montre les plans (100), (101), (110) et (114) ou (211) de l'i:ZnO ce qui corrobore l'analyse des diffractogrammes GIXRD (voir Figure 2.26(b)).

2.3.5.2.4 Influence de la séquence sur les propriétés électriques

Les résultats des mesures par effet Hall présentées sur les Figures 2.13 ont été combinées sur une même figure pour le ratio T:D = 1:10 (voir Figure 2.27). La séquence influence dans l'ensemble, la concentration en porteurs libres (de 1 à $2.10^{20} \text{ cm}^{-3}$), la mobilité électrique (de 2,5 à $4,1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$) et la résistivité (de 8,3 à $24,1.10^{-3} \Omega.\text{cm}$) des films de ZnO:Al. Pour $T_{dep} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, les séquences n1, n2 et n5 ont les meilleures propriétés électriques comparées aux séquences n3 et n4, c'est-à-dire une plus faible résistivité et une plus grande mobilité. Comme Na et al. l'ont mentionné, pour un ratio T:D de 1:10 et $T_{dep} = 125 \text{ }^\circ\text{C}$, l'introduction de DEZ juste avant le pulse de TMA réduit le nombre de sites d'adsorption pour l'Al [226]. Ainsi, les propriétés électriques relativement meilleures pour les séquences n1, n2 et n5 sont probablement dues à une plus faible [Al], plus proche de la valeur optimale ([2 ; 5] %). En d'autres termes, la réduction de l'agglomération des atomes dopants d'Al via l'inhibition de l'adsorption des groupements Al est une méthode efficace pour améliorer la conductivité.

Dans le cas de ratio T:D élevé, la réduction de [Al] est favorable car la limite de solubilité de l'Al dans la matrice de ZnO, Al_{Zn}^+ est dépassée comme nous l'avons montré pour cette étude dans la Partie 2.3.4.3. En effet, la séquence permettant d'obtenir le film avec le plus fort taux d'incorporation en Al n'est pas celle permettant d'obtenir le film avec la plus haute concentration en porteurs libres. De plus, les cinq séquences ne peuvent pas être classées dans le même ordre pour le taux d'incorporation en Al et la concentration en porteurs libres. On constate par exemple que la concentration en porteurs libres dans n1-film est plus élevée que celle dans n3-film alors que le taux d'incorporation en Al est 1 % plus faible dans n1-film d'après les mesures MET-EDS. Les atomes n'agissant pas en tant que dopant sont supposés se

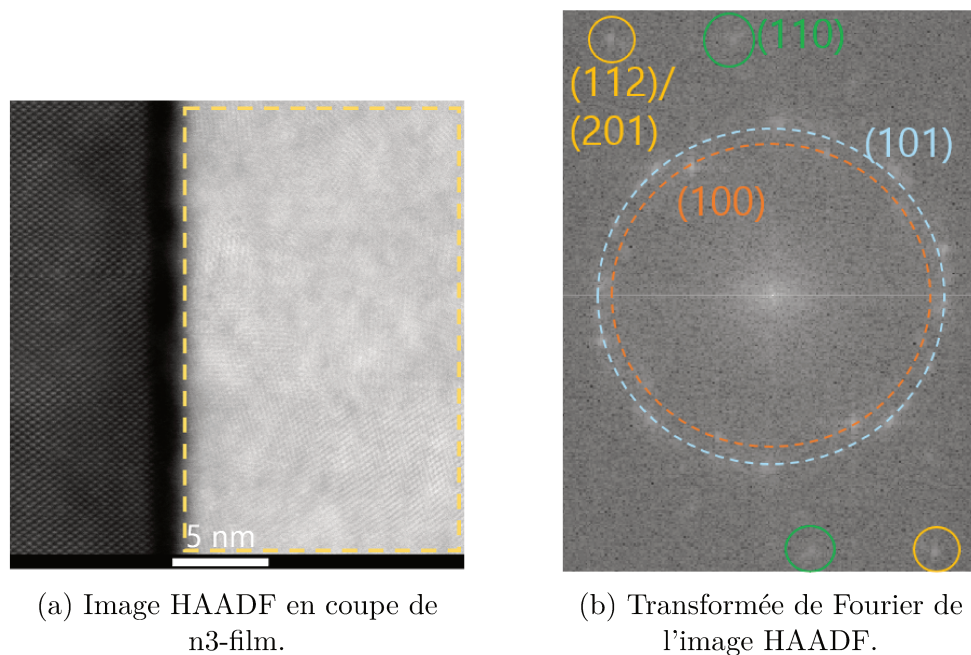


FIGURE 2.26 – Image HAADF en coupe de n3-film et sa Transformée de Fourier correspondante permettant de retrouver les distances interréticulaires relatives aux plans de l'i:ZnO (Image J).

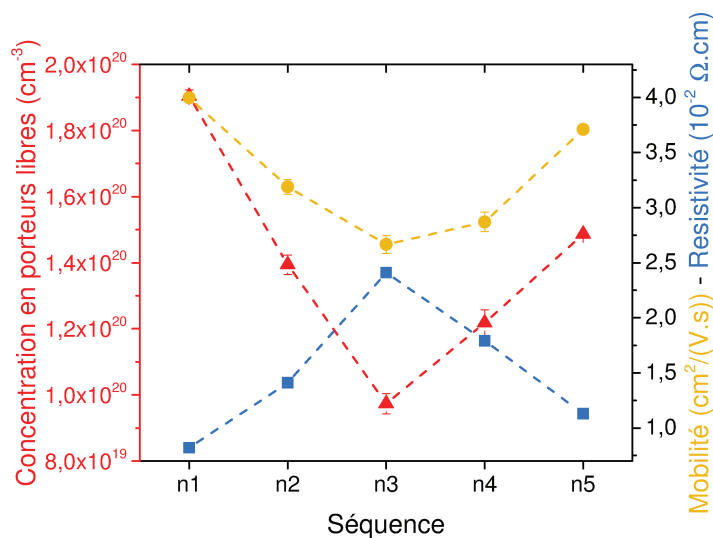


FIGURE 2.27 – Concentration en porteurs libres, mobilité électrique et résistivité obtenues par des mesures par effet Hall en fonction de la séquence utilisée. Les tracés en pointillés sont des guides pour l'oeil.

comporter comme des pièges électroniques ségrégués aux joints de grain [213][241], ce qui pourrait expliquer en partie la faible résistivité de n3-film. L'imagerie par MET n'a cependant pas permis de confirmer cette hypothèse mais des mesures par effet Hall en température pourraient permettre de déterminer la densité des pièges électroniques dans le film et la hauteur de barrière énergétique aux joints de grain [242]. On constate également avec les mesures MET-EDS (voir Tableau 2.6) que n3-film est riche en O et que sa composition ne respecte pas la stœchiométrie de Zn(Al)O

$(\%O / (\%Zn + \%Al)) = 1,17$ (voir Tableau 2.6) alors que la composition de n1-film respecte approximativement cette stœchiométrie. Une composition atomique $O / (Al + Zn) > 1$ dans un film de ZnO:Al peut suggérer la présence d'autres phases comme des clusters du matériau diélectrique AlO_x . Cependant, l'observation MET n'ayant pas mis en évidence ces clusters, nous pouvons considérer que les atomes d'O supplémentaires peuvent être positionnés en sites interstitiels O_i ou qu'ils agissent en tant que pièges électroniques (de type accepteur). Cela expliquerait à la fois la faible concentration en porteurs libres et la relative haute résistivité de n3-film. La résistivité de n4-film est aussi élevée, principalement due à une relativement haute $[Al]$. L'utilisation de la séquence n5, pour laquelle un pulse de TMA suit un pulse de DEZ, a par le passé démontré qu'elle peut améliorer l'uniformité du dopage en Al et éviter la formation d'une structure nanolaminaire composée de clusters métalliques à base d'Al, comme obtenu pour la séquence n4 [225]. Cela explique les récentes améliorations de la qualité des films de ZnO:Al reportées par des auteurs ayant utilisés la séquence n5 [222][223][224]. Pour rappel, la différence de propriétés électriques entre n1-film et n3-film peut s'expliquer par une meilleure distribution atomique des dopants et une $[Al]$ inférieure mais la différence entre n1-film et n5-film est moins évidente (la séquence n1 contient un pulse d' H_2O supplémentaire à la séquence n5). N1-film présente une conductivité, une mobilité et une concentration en porteurs libres plus élevées que n5-film (voir Figure 2.27) tout en ayant un GPC/GPMP similaire (voir Figure 2.17). Leur différence d' AF_{MEB} pourrait s'expliquer par une meilleure adsorption des molécules de DEZ pulsées lors des premiers cycles O-Zn suivant les deux pulses d' H_2O comme suggéré plus haut (voir Partie 2.3.5.2.2), donc d'une $[Zn]$ plus élevée. D'après les mesures *in situ* avec la QCM, le GPC de n1 n'est cependant pas supérieure au GPC de n5 pour le premier cycle O-Zn mais l'est pour le second cycle O-Zn avec un gain de masse moyen de $101,7 \text{ ng.cm}^{-2}$ vs $95,7 \text{ ng.cm}^{-2}$ pour n5, ce qui est caractéristique d'une meilleure adsorption du DEZ. L'utilisation de deux pulses à suivre d'un même précurseur, comme pour n1, a déjà été utilisé en ALD pour augmenter le GPC de matériaux binaires [243][244]. Pour conclure, les caractéristiques de n1-film rendent cette séquence intéressante pour la synthèse de films similaires aux n5-films déjà utilisés sur plusieurs applications d'après la littérature [222][223][224]. La stratégie d'inhiber l'adsorption de l'atome dopant, utilisée pour ces deux séquences, a aussi été étudié par d'autres équipes pour des dépôts ALD. Yanguas-Gil et al. ont employé des alkyles d'alcool pulsés avant le TMA pour partiellement inhiber l'adsorption des groupements Al [232] et Kim et al. ont utilisé l'effet de passivation de l'isopropoxyde de titane (TTIP, $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$) envers l'adsorption chimique du TMA pour réduire le ratio moyen Al/Ti dans le cas du dépôt de couches minces de TiO_2 dopé à l'Al [245]. $OCH(CH_3)_2$

Outre le taux d'incorporation en Al dans le film, rappelons que la température de croissance impacte aussi les propriétés électriques [205]. En effet, dans notre étude ($T_{dep} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$), n5-film présente une résistivité inférieure à n2-film. L' AF_{MEB} supérieure pour n2-film s'explique par une faible $[Zn]$ comparée à n5-film (voir Partie 2.3.5.2.2). En comparaison, dans l'étude de Pollock et al. ($T_{dep} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, avec un ratio T:D proche (1:12) et des épaisseurs similaires), n2-film est moins résistif que n5-film. Ils rapportent l'augmentation de l'orientation préférentielle selon (002) pour n2-film, comparée à n4 et n5-films et supposent que les molécules de DEZ, transportées lors du pulse de DEZ suivant l'étape de gravure par le TMA, s'adsorbent sur les sites de défauts superficiels non couverts par des groupements Al. Ainsi, il est possible

TABLE 2.7 – Principales caractéristiques des films de ZnO:Al synthétisés en utilisant les cinq séquences. N correspond à la concentration en porteurs libres, ρ correspond à la résistivité.

Séquence	n1	n2	n3	n4	n5
	TMA/H ₂ O	TMA/DEZ	H ₂ O/TMA/DEZ	H ₂ O/TMA	TMA
Épaisseur (nm) ± 1 nm	68,9	57,6	65,8	74,4	67,9
GPMP (Å/pulse mét.)	1,57	1,31	1,50	1,69	1,54
ρ (10^{-3} $\Omega.cm$)	8,3	14,1	24,1	17,9	11,3
N (10^{19} cm^{-3})	$19 \pm 0,2$	$14 \pm 0,3$	$9,7 \pm 0,3$	$12 \pm 0,4$	$15 \pm 0,1$
μ ($cm^2/(V.s)$)	4	3,2	2,7	2,9	3,7
Gap (eV) \pm 0,03 eV	3,58	3,64	3,59	3,54	3,59
AF _{MEB} (%)	8	9,5	9,6	8,9	8,7

de supposer que l'adsorption de ces groupements Zn contribue à un mélange plus homogène des atomes Zn-Al-O (déjà amélioré grâce à la $T_{dep} = 200$ °C comparé à $T_{dep} = 160$ °C d'après la Figure 2.21(a)) et à la croissance de gros grains selon (002), comme observé par Pollock et al. Ceci bénéficierait aux propriétés électriques et donc expliquerait pourquoi n2-film est moins résistif que n5-film quand synthétisé à 200 °C.

2.3.5.3 Influence de la séquence sur les propriétés optiques

Les spectres de transmittance des films de ZnO:Al déposés sur substrat verre boro en fonction de la séquence pour le ratio 1:10 sont présentées sur la Figure 2.28. Les cinq courbes sont presque superposées sur un large intervalle spectral de 500 à 1300 nm mais diffèrent dans la région spectrale du proche infrarouge (NIR) avec l'ordre relatif de transmittance suivant : $n3 > n2, n4 > n5 > n1$. Comme expliqué dans la Partie 2.3.4, d'après l'absorption des porteurs libres (modèle de Drude), cet ordre concorde avec les propriétés électriques des films. En effet, les séquences n3 et n4 présentent la transmittance la plus élevée alors qu'elles ont la plus basse concentration en porteurs de charge libres, à l'inverse des séquences n1 et n5 qui présentent la plus faible transmittance dans le NIR tout en ayant les plus fortes concentrations en porteurs de charge libres.

Pour rappel, d'après la Figure 2.15, la différence de gap est d'autant plus marquée que le ratio T:D est grand. Dans le cas du ratio 1:10, n2 présente le plus grand gap, n4 le plus petit tandis que n1, n3 et n5 ont un gap approximativement similaire. La séquence n2 présente aussi le plus grand gap pour le ratio 1:20 parmi les cinq séquences. L'influence de la séquence sur la taille du gap apparent est donc avérée. D'après l'effet Burstein-Moss, si la séquence influence la concentration en porteurs de charge libres et la composition (taux en Al), elle affecte aussi le gap. Cependant, une corrélation directe entre le gap et la concentration en porteurs de charge libres n'est pas observée ici pour les cinq films de ratio 1:10 (voir Partie 2.3.4.4). La loi de

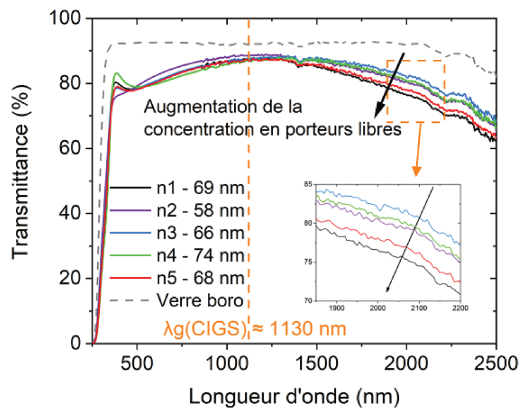


FIGURE 2.28 – Transmittance des films de ZnO:Al déposés sur du verre boro, en fonction de la séquence pour le ratio T:D = 1:10.

Végard [246], basée sur la concentration en Al mesurée par MET-EDS, donne des valeurs du même ordre de grandeur des gaps déterminés : 3,53 eV pour n1 et 3,59 eV pour n3, ce qui confirme la corrélation globale entre le taux d'incorporation en Al et le gap mais n'explique pas les faibles divergences entre les séquences. Les variations du gap étant inversement proportionnelles à l'épaisseur des films (n2-film étant le plus fin *vs* n4-film le plus épais), il est possible que cette caractéristique via la taille des domaines de cohérence influence le gap. Les autres explications possibles sont la formation dans l'environnement des atomes d'Al en excès dans la maille du ZnO (donc ségrégés), d'une phase métastable de grand gap comme $(\text{ZnO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)$ [211] ou de clusters d' Al_2O_3 ($E_g = 6-7$ eV) [241]. L'ordre des pulses de la séquence n2 pourrait être favorable à leur formation par rapport aux autres séquences.

Pour résumer, les principales caractéristiques des cinq films de ZnO:Al sont indiquées dans le Tableau 2.7.

2.3.6 Conclusion

L'étude présentée dans cette partie souligne l'influence de l'ordre des pulses lors du cycle d'incorporation en Al sur la croissance et les propriétés finales des films de ZnO:Al. Cinq séquences ont été testées avec une température de croissance égale à 160 °C. Les séquences ont été comparées pour un ratio [nombre de pulses de TMA]:[nombre de pulse de DEZ] (T:D) égal à 1:10, maximisant leurs différences de croissance et propriétés comme observées Partie 2.3.4. En plus des mécanismes d'échange et de perte de ligands, deux phénomènes mécanistiques expliquant les variations de masse durant la croissance ont été identifiés par des mesures *in situ* avec une microbalance à quartz. Quand un pulse de TMA suit un pulse de DEZ, la perte de masse observée est attribuée à la gravure des groupements d'alkyles de Zn en surface. Quand un pulse de DEZ suit un pulse de TMA, la réaction équivalente de gravure n'est pas thermodynamiquement favorable et le faible gain de masse observé peut être attribué à la saturation des derniers groupements hydroxyles disponibles ou à la passivation des sites de défaut superficiels. Parmi les cinq séquences, n4 ne présentant ni l'un, ni l'autre de ces phénomènes a la croissance la plus rapide tandis que n2, soumis aux deux, a la croissance la plus faible. La comparaison des mécanismes de croissance de deux séquences (n1 et n3) respectivement à $T_{dep} = 160$ °C

et à $T_{dep} = 200$ °C a permis de démontrer que les réactions de surface du précurseur de TMA sur les groupements favorables de surface -OH et $-Zn-(C_2H_5)^*$ dépendent de la température. Nous avons montré que l'augmentation de la température a un impact similaire à l'augmentation du ratio T:D sur la croissance, probablement dû à une amélioration du mélange entre les groupements Al et les couches de ZnO. De meilleurs propriétés électriques (faible résistivité et forte mobilité) ont été obtenues quand un pulse de DEZ précède un pulse de TMA dans le cycle d'incorporation en Al (n1, n2 et n5), car cela réduit le taux d'incorporation en Al. Cela a globalement pour influence d'améliorer la distribution des dopants d'Al dans le film de ZnO. La composition et les propriétés optiques des films présentent aussi une forte dépendance vis-à-vis de la séquence alors que les propriétés structurales et morphologiques sont peu impactées. Cette étude nous enseigne plus largement que l'ordre des pulses de précurseur dans un cycle ou supercycle en ALD lors du dépôt de films multi-naires est un paramètre qui doit être choisi avec attention, car il dicte les réactions chimiques surfaciques et peut influencer les propriétés finales des couches minces.

Dans la suite de nos travaux, la séquence n1 est utilisée pour synthétiser les films de ZnO:Al servant comme couche fenêtre dans l'empilement de nos cellules de type CIGS.

2.4 Optimisation du ZnO:Al dans l'empilement d'une cellule CIGS

2.4.1 Introduction

Dans cette partie, nous décrivons les résultats de cellules photovoltaïques CIGS synthétisées avec une couche fenêtre : i:ZnO/ZnO:Al déposée par ALD avec le réacteur Beneq TFS-200. L'objectif est d'évaluer le potentiel des couches de i:ZnO et ZnO:Al, décrites dans les parties matériaux précédentes, sur les performances d'une cellule CIGS et de les optimiser afin de les utiliser ultérieurement pour la synthèse d'une première cellule "tout-ALD". Deux paramètres ont été variés successivement pour optimiser spécifiquement la couche de ZnO:Al : l'épaisseur et le ratio T:D déterminant le niveau de dopage en Al. L'empilement i:ZnO/ZnO:Al a dans les deux cas été comparé au dépôt par pulvérisation cathodique (simplifié ultérieurement par "PVD").

2.4.2 Variation de l'épaisseur du ZnO:Al

2.4.2.1 Motivation

L'épaisseur impacte respectivement la transparence et la résistivité du ZnO:Al comme discuté Partie 2.3. L'accroissement de l'épaisseur a tendance à diminuer la transparence sur tout le spectre mais à abaisser la résistivité (meilleur état cristallin). Dans cette partie, l'impact de ce paramètre est étudié sur la couche de ZnO:Al utilisée dans l'empilement d'une cellule CIGS.

2.4.2.2 Conditions expérimentales

Trois cellules ont été réalisées dans cette étude dont deux avec une couche fenêtre i:ZnO/ZnO:Al déposée par ALD et la troisième avec une couche fenêtre déposée par pulvérisation cathodique (PVD). L'appellation "cellule PVD/ALD" fera référence à la (aux) cellule(s) dont la couche fenêtre est déposée par PVD/ALD. La Figure 2.29 représente schématiquement les cellules obtenues et indiquent les différentes méthodes de dépôt employées. Le Tableau 2.8 précise les conditions expérimentales utilisées pour le dépôt des couches ainsi que la résistance carrée du ZnO:Al. La séquence n1 (voir Figure 2.8) et le ratio T:D = 1:10 ont été choisis pour faire suite aux études précédentes car cette combinaison a permis d'obtenir la couche de ZnO:Al de résistivité minimale.

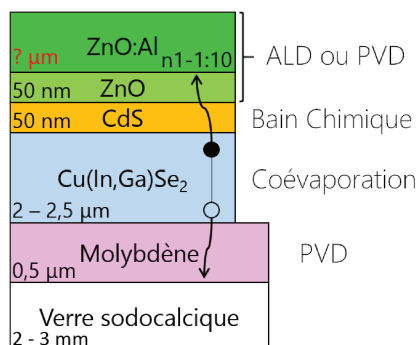


FIGURE 2.29 – Schéma d'une cellule Verre sodocalcique/Mo/CIGS/CdS/ZnO/ZnO:Al avec la couche fenêtre déposée par ALD et les autres couches par différentes méthodes de dépôt. "PVD" = pulvérisation cathodique.

TABLE 2.8 – Détails des couches déposées. Épaisseur du i:ZnO mesurée par XRR et celles de la bicouche par profilométrie.

		Référence	Empilements ALD	
i:ZnO	Technique	PVD	ALD	
	Cycle ALD		H ₂ O/N ₂ /DEZ/N ₂ : 0,1/1/0,1/0,7 s	
	Épaisseur		50 nm	
ZnO:Al	Technique	PVD	ALD	
	Séquence		n1	
	Ratio		1:10	
	Cycle Al		TMA/N ₂ /H ₂ O/N ₂ : 0,15/0,5/0,1/0,7 s	
	Épaisseur	370 nm	450 nm	710 nm
	R _{carrée}	39 Ω.sq ⁻¹	107 Ω.sq ⁻¹	68 Ω.sq ⁻¹

2.4.2.3 Performances des cellules

Tout d'abord, nous constatons le bon fonctionnement des cellules des trois échantillons, elles ont un comportement J(V) de type diode (voir Figure 2.30(a)). Les

couches déposées par ALD sont de bonne qualité puisqu'elles permettent d'obtenir des cellules avec un rendement similaire à celle des cellules PVD. On note également qu'elles ont une résistance carrée (ou résistivité d'environ $4,8 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) nettement inférieure aux couches minces de ZnO:Al plus fines (voir Figure 2.13a). Donc, l'augmentation de l'épaisseur du ZnO:Al permet bien une amélioration de la conductivité. La couche fenêtre avec un ZnO:Al de 710 nm déposée par ALD a permis d'obtenir la cellule au meilleur rendement (10,6 % contre 10,3 % pour la meilleure cellule avec une couche fenêtre déposée par PVD). La résistance carrée du ZnO:Al déposé par ALD est toutefois supérieure à la résistance carrée du ZnO:Al déposé par PVD (voir Tableau 2.8). Quelques différences sont à noter entre les cellules ALD et PVD. Les cellules ALD ont un V_{oc} plus élevé (650 mV contre 590 mV pour les meilleures) mais un J_{sc} et un FF inférieurs (voir Figure 2.31). Un alignement de bande et une résistance série plus favorable pour les cellules ALD peuvent expliquer ces différences.

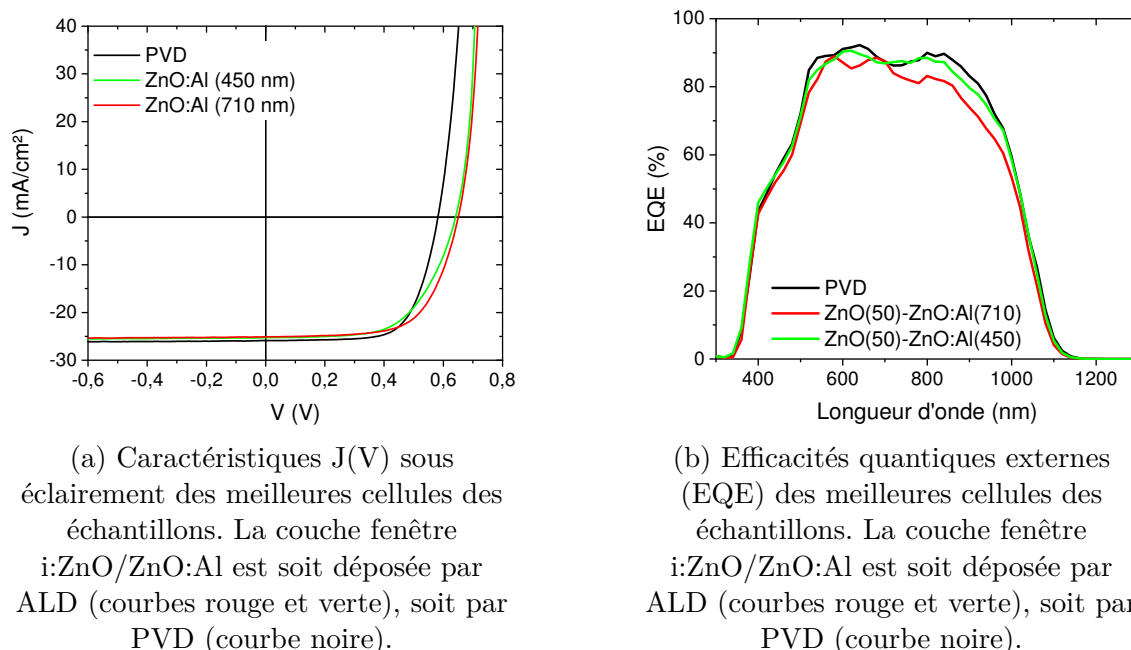


FIGURE 2.30 – $J(V)$ et EQE des meilleures cellules des échantillons avec un dépôt ALD (deux épaisseurs différentes du ZnO:Al) ou PVD de la couche fenêtre.

L'épaisseur de la couche de ZnO:Al influence les caractéristiques $J(V)$ des cellules ALD. Comme supposé, l'augmentation de l'épaisseur entraîne une baisse du J_{sc} car l'absorption du rayonnement est plus importante. Le V_{oc} et le FF sont cependant supérieurs, notamment grâce à une résistance carrée inférieure (voir Tableau 2.8). Le dépôt étant plus long lorsqu'on augmente l'épaisseur, il se peut qu'un léger effet de type recuit réduise le nombre de défauts dans la couche fenêtre et aux interfaces. Ceci augmenterait la qualité du dépôt et du dispositif, qui est alors plus performant.

2.4.2.4 Conclusion

Cette étude a permis de vérifier la capacité des couches de i:ZnO et ZnO:Al à être utilisées en tant que couche fenêtre dans l'empilement de cellule CIGS. La cellule dont la couche fenêtre est déposée par ALD affiche un rendement supérieur à la cellule PVD. L'augmentation de l'épaisseur de la couche de ZnO:Al (de 450 nm

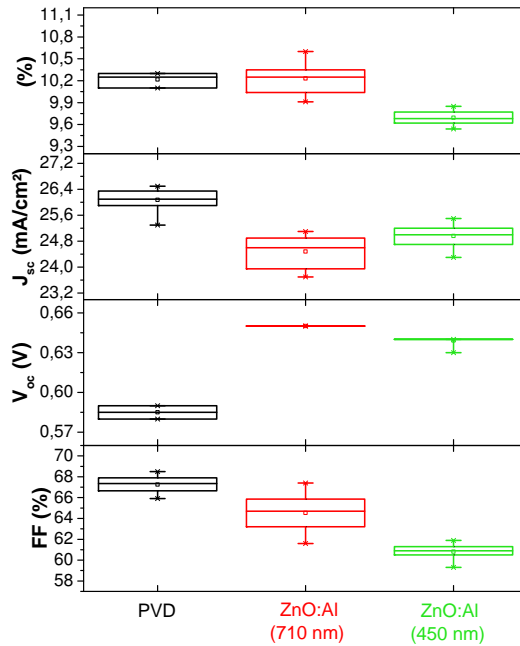


FIGURE 2.31 – Caractéristiques des cellules avec une couche fenêtre déposée soit par PVD, soit par ALD (deux épaisseurs différentes de la couche ZnO:Al).

à 710 nm) permet d'améliorer le rendement de la cellule malgré un J_{sc} légèrement inférieur. Toutefois, comme le dépôt de 710 nm d'épaisseur est plus long (2h15 contre 1h35 pour 450 nm, et contre 2h pour le dépôt PVD), il n'a pas été utilisé automatiquement lors des études ultérieures.

2.4.3 Variation du taux de dopage en Al dans la couche de ZnO:Al

2.4.3.1 Motivations

D'après l'étude matériaux du ZnO:Al (2.3), le dopage avec le ratio T:D = 1:10 permet d'obtenir la résistivité électrique minimale par rapport aux ratios 1:20 et 1:40. On note aussi qu'avec le ratio 1:10, l'élargissement de la largeur de bande interdite est maximale, ce qui permet d'augmenter la transmission dans la partie UV du spectre solaire. Néanmoins, la transmission dans la partie proche infrarouge (NIR) du spectre est réduite. En effet, d'après le modèle de Drude, les porteurs de charge libres, nombreux dans le cas de ce ratio T:D = 1:10, absorbent une partie du spectre [233]. La réduction du ratio T:D permettrait ainsi d'accroître la transmission du ZnO:Al dans le NIR. Comme la transparence et la conductivité sont deux propriétés importantes pour la couche fenêtre des cellules CIGS, le choix du ratio n'est pas trivial et nécessite la conduite de cette nouvelle étude.

2.4.3.2 Conditions expérimentales

Cette étude permet de comparer trois films de ZnO:Al de ratio T:D différents : 1:10, 1:20 et 1:40, avec la séquence n1 (voir Tableau 2.9). L'épaisseur de la couche de ZnO:Al a été limitée à environ 450 nm afin de pouvoir comparer les résultats cellules avec la cellule PVD d'épaisseur proche. Cette limite est également fixée afin

de minimiser le temps de dépôt (plutôt que de déposer 700 nm permettant d'avoir des cellules plus performantes (voir Partie 2.4.2).

TABLE 2.9 – Détails des couches déposées. Épaisseur du i:ZnO mesurée par XRR et celles de la bicouche par profilométrie.

		<i>Référence</i>	<i>Empilements ALD</i>		
i:ZnO	<i>Technique</i>	PVD	ALD		
	<i>Cycle ALD</i>		H ₂ O/N ₂ /DEZ/N ₂ : 0,1/1/0,1/0,7 s		
	<i>Épaisseur</i>	50 nm			
ZnO:Al	<i>Technique</i>	PVD	ALD		
	<i>Séquence</i>		n1		
	<i>Ratio</i>		1:10	1:20	1:40
	<i>Cycle Al</i>		TMA/N ₂ /H ₂ O/N ₂ : 0,15/0,5/0,1/0,7 s		
	<i>Épaisseur</i>	370 nm	450 nm	480 nm	450 nm

2.4.3.3 Propriétés de la couche de ZnO:Al

Les propriétés électriques de la couche de ZnO:Al ont été déterminées par mesure à effet Hall et mesure 4 pointes (voir Tableau 2.10). Les valeurs obtenues diffèrent de celles des couches d'épaisseurs inférieures (voir Partie 2.3.4.3). L'augmentation de l'épaisseur permet bien une diminution de la résistivité et une augmentation de la mobilité électrique.

TABLE 2.10 – Propriétés électriques des couches de ZnO:Al déterminées par mesure 4 pointes et effet Hall. e correspond à l'épaisseur, ρ à la résistivité, N à la concentration en porteurs libres et μ à la mobilité.

Ech.	e (nm)	$R_{carrée}$ ($\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	N (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)
1:10	450	111	$4,54 \cdot 10^{-3}$	$(-2,96 \pm 0,35) \cdot 10^{20}$	$4,7 \pm 0,54$
1:20	480	54	$2,25 \cdot 10^{-3}$	$(-3,87 \pm 0,0013) \cdot 10^{20}$	$7,2 \pm 0,0023$
1:40	450	86	$3,60 \cdot 10^{-3}$	$(-1,64 \pm 0,0055) \cdot 10^{20}$	$10,6 \pm 0,0036$
PVD	380	40	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$-4,6 \cdot 10^{20}$	12,7

Les variations de ρ , N et μ d'un ratio à un autre suivent la même tendance que celle observée dans la littérature [209]. C'est-à-dire que lorsque le ratio augmente :

- la mobilité diminue
- la résistivité diminue puis augmente après un certain ratio
- la concentration en porteurs libres augmente, stagne puis diminue

Lors de l'augmentation du ratio T:D entre les ratios 1:20 et 1:10 pour ces films de forte épaisseur, nous constatons une augmentation de la résistivité et une diminution

de la concentration en porteurs libres. Cela suggère qu'avec le ratio 1:10, la saturation en Al dans la structure cristalline du ZnO est atteinte. Ainsi, les atomes d'Al en excès constituent des défauts électroniques contribuant à la diminution de la mobilité des porteurs de charge libres et à l'augmentation de la résistivité. L'échantillon le moins résistif est ici celui de ratio 1:20. Rappelons que dans l'étude matériaux, réalisée avec des films d'épaisseur d'environ 70 nm, c'était l'échantillon de ratio 1:10 qui était le moins résistif. La différence des propriétés électriques entre ces deux épaisseurs (tendance entre ratios et valeurs absolues) peut s'expliquer par un temps de présence plus long du film dans le réacteur chauffé à 160 °C. Via un effet recuit, on peut supposer qu'un plus grand nombre de dopants soient activés électroniquement car ils seraient distribués plus homogènement dans l'épaisseur du film [230][241].

2.4.3.4 Performances des cellules

La Figure 2.32(a) présente les courbes $J(V)$ pour les quatre meilleures cellules de chaque échantillon. Elles sont presque superposées, ce qui suggère que le ratio T:D du dépôt du ZnO:Al influence peu les caractéristiques des cellules. La Figure 2.32(b) présente l'EQE qui est plus importante pour les dépôts ALD de la couche fenêtre dans les régions spectrales : [600 ; 700] nm et [750 ; 960] nm. Cela peut s'expliquer par une meilleure transparence de la bicouche déposée par ALD comparée à celle déposée par PVD. Par ailleurs, lorsque le ratio croît, l'EQE décroît dans la région spectrale de l'IR [750 ; 960] nm. Ce phénomène peut être corrélé à la concentration en porteurs libres et la mobilité électrique des films de ZnO:Al qui influencent l'absorption à ces longueurs d'onde.

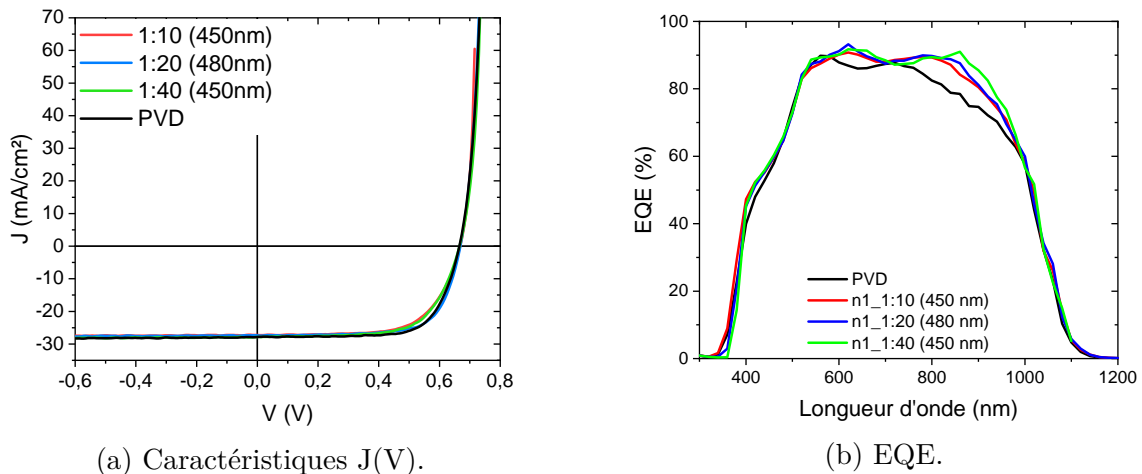


FIGURE 2.32 – (a) Courbes $J(V)$ sous éclaircissement et (b) EQE des meilleures cellules des échantillons. L'empilement de la couche fenêtre i:ZnO/ZnO:Al est déposée par ALD (courbes rouge, verte et bleue) ou par PVD (pulvérisation cathodique) (courbe noire).

Les caractéristiques sont représentées par des boîtes à moustache (voir Figure 2.33). Leur analyse permet d'énoncer les points suivants :

1. Les tensions en circuit ouvert (V_{oc}) des quatre cellules ont des valeurs proches : [665 ; 670] mV.
2. Le courant de court-circuit (J_{sc}) est un peu plus élevé pour la couche fenêtre déposée par PVD : 27,9 mA/cm² (meilleure conductivité) bien que les dé-

pôts ALD aient une meilleur EQE aux grandes longueurs d'onde (voir Figure 2.32(b)).

3. Concernant les dépôts ALD : J_{sc} décroît lorsque le dopage croît (de 27,6 mA/cm² (1:40) à 27,05 mA/cm² (1:10)), ce phénomène est probablement lié à la transparence des couches (voir Figure 2.32(b)).
4. Le facteur de forme (FF) (71,2; 71,3 %) et le rendement (η) (13 %) sont similaires entre la cellule référence (PVD) et la cellule ALD avec le ZnO:Al de ratio T:D = 1:20.

Pour finir, la dispersion des valeurs est moindre pour les dépôts ALD avec les ratios 1:10 et 1:20, ce qui indique une meilleure homogénéité de la couche fenêtre sur notre échantillon.

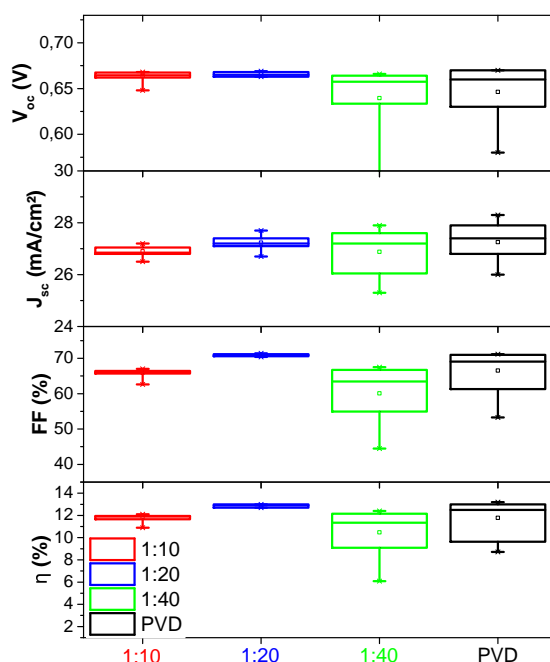


FIGURE 2.33 – Caractéristiques des cellules obtenues dans cette étude. L'empilement de la couche fenêtre i:ZnO/ZnO:Al est déposée par ALD (courbes rouge, verte et bleue) ou par PVD (pulvérisation cathodique) (courbe noire).

2.4.3.5 Conclusion

Parmi les trois ratios de dopage du ZnO:Al étudiés, c'est le ratio T:D = 1:20 qui permet d'obtenir les cellules de meilleurs rendements. La couche de ZnO:Al obtenue avec ce ratio de dopage présente la résistivité la plus faible. Elle a cependant une résistivité inférieure à la couche de ZnO:Al déposée par PVD. Nous verrons ultérieurement s'il est possible de diminuer la résistivité du ZnO:Al synthétisé par ALD (n1-1:20), en variant un autre paramètre, comme la température (voir Chapitre 3). En outre, cette étude montre qu'il est possible de déposer une couche fenêtre fonctionnelle par ALD, de qualité similaire ou meilleure à celle déposée par PVD et pour un temps global de dépôt (chauffage du réacteur compris) légèrement inférieur (1h50 contre 2h environ).

2.5 Conclusion

Ce chapitre a été consacré aux travaux sur l'oxyde de zinc intrinsèque (i:ZnO) et l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al) dont l'empilement peut servir de couche fenêtre dans les cellules de type CIGS.

La fenêtre ALD de l'i:ZnO a été déterminée comme étant comprise dans l'intervalle de température suivant : $[160 ; 220[$ °C. Son GPC est dépendant du nombre de cycles car il augmente de 1,65 Å/cycle pour 125 cycles jusque 2,3 Å/cycle pour 530 cycles et plus. La résistivité du film vaut 1,2 Ω .cm pour une épaisseur de 50 nm et le gap est approximativement égal à 3,24 eV. Cette couche présente donc les qualités requises pour être utilisée dans l'empilement de la couche fenêtre des cellules de type CIGS. L'étude matériaux du ZnO:Al a montré l'influence respective du ratio [nombre de pulses de TMA]:[nombre de pulse de DEZ] (T:D) et de l'ordre des pulses lors du cycle d'incorporation en Al (séquence) sur la croissance et les propriétés des films. Le ratio T:D = 1:10 a permis l'obtention des films les moins résistifs ($8,3 \cdot 10^{-3}$ Ω .cm) et de plus grand gap (jusqu'à 3,64 eV) donc des caractéristiques les plus désirables pour l'application en tant que couche fenêtre. Cependant, un compromis doit être trouvé car l'augmentation de la concentration en porteurs de charge libres (augmente avec le ratio) entraîne la diminution de la transmittance dans le NIR. La séquence n1 (DEZ/TMA/H₂O) permet l'obtention du film le moins résistif (ratio T:D = 1:10, $T_{dep} = 160$ °C) car elle permet de réduire l'adsorption en TMA donc d'améliorer l'homogénéité de la distribution des atomes d'Al. Les mécanismes de croissance ont été mis en évidence pour chacune des séquences avec la microbalance à quartz ainsi que leur dépendance à la température de croissance. Des corrélations avec les propriétés macroscopiques ont été faites et cela a montré que globalement le choix de l'ordre des pulses lors du dépôt ALD d'un matériau multinaire est critique. Appliquées dans un empilement cellule de type CIGS_{coev}/CdS/i:ZnO/ZnO:Al, ces couches ont prouvé leur fonctionnalité. Une cellule au rendement maximal de 13 % a pu être obtenue en déposant du ZnO:Al d'environ 450 nm, de séquence n1 et de ratio T:D = 1:20. Le moindre rendement des cellules dont le ZnO:Al est de ratio T:D = 1:10 s'explique par une plus faible résistivité du ZnO:Al pour cette relativement grande épaisseur. Les dépôts ALD et PVD de la couche fenêtre permettent l'obtention de cellules aux caractéristiques similaires. Comme l'homogénéité de sa couche semble meilleure et son temps de dépôt est légèrement inférieur, le dépôt ALD de la couche fenêtre i:ZnO/ZnO:Al avec le réacteur Beneq TFS-200 présente les avantages suffisants pour remplacer le dépôt PVD. Ses limites pourraient être évaluées sur des cellules de rendement plus élevé. Dans la suite de nos travaux, cette couche fenêtre sera déposée sur une couche tampon d'In₂S₃ et sa température de dépôt sera variée (voir Chapitre 3).

L'utilisation de ces matériaux, développés dans le réacteur Beneq TFS-200, pour d'autres technologies de cellules solaires photovoltaïques est tout à fait envisageable. En effet, la technologie silicium tend vers des empilements à hétérojonction où le ZnO dopé sert de contact en face arrière. Concernant la technologie pérovskite, le ZnO est une alternative étudiée pour remplacer les couches mésoporeuse et compacte de TiO₂, extractives d'électrons.

Mémento

Étude matériaux :

1. i:ZnO

- (a) Fenêtre ALD = [160 ; 220[°C
- (b) GPC = [1,65 ; 2,3] Å/cycle en fonction du nombre de cycles
- (c) Résistivité $\approx 1,2 \Omega \cdot \text{cm}$ pour une épaisseur de 50 nm
- (d) Gap = $3,24 \pm 0,05 \text{ eV}$

2. ZnO:Al

- (a) Le ratio [nombre de pulses de TMA]:[nombre de pulse de DEZ] (T:D) influence la croissance et les propriétés des films
 - i. Résistivité la plus basse obtenue avec éch. n1-1:10, soit $8,3 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$
 - ii. Gap jusque 3,64 eV (n2-1:10)
- (b) L'ordre des pulses dans le cycle d'incorporation de l'Al (séquence) influence la croissance et les propriétés des films
 - i. Mise en évidence des mécanismes de croissance par QCM et étude influence de T_{dep}
 - ii. Meilleures propriétés électriques avec séquence DEZ/TMA/H₂O (n1 et n5)

Étude cellules CIGS_{coev}/CdS/i:ZnO/ZnO:Al :

1. Variation épaisseur couche de ZnO:Al

- (a) Meilleur rendement pour une épaisseur de 700 nm *vs* 450 nm malgré une réduction du J_{sc}

2. Variation ratio T:D pour la couche ZnO:Al

- (a) Meilleur rendement (13 %) avec ratio T:D = 1:20 contrairement aux résultats de l'étude matériaux
- (b) Rendement similaire aux cellules avec couche fenêtre PVD

Chapitre 3

Élaboration de la couche tampon

3.1 Introduction

Le choix et l'optimisation de la couche tampon ont constitué le deuxième objectif de ces travaux de thèse. Pour rappel, cette couche s'intercale entre l'absorbeur et la couche fenêtre dans l'empilement des cellules solaires de type CIGS donc doit être transparente aux photons incidents. Dopée n, elle forme avec l'absorbeur, la jonction p-n facilitant l'extraction des paires électrons-trous photo-générées. Notre choix s'est rapidement porté sur le sulfure d'indium (In_2S_3) qui a fait l'objet de nombreux travaux au laboratoire de l'IRDEP, en tant qu'alternative au CdS. Certains travaux ont notamment permis l'obtention de cellules à haut-rendement [146]. Il a aussi été choisi car la maîtrise de son procédé de dépôt est nécessaire pour déposer par ALD le matériau ternaire photosensible CuInS_2 (CIS) (voir Chapitre 4), pouvant servir en tant qu'absorbeur dans nos cellules.

Les couches minces du semi-conducteur III-VI d' In_2S_3 peuvent être synthétisées par une multitude de techniques comme par bain chimique (*Chemical Bath Deposition, CBD*), par enduction centrifuge (*spin coating*), par ILGAR (*Spray Ion Layer Gas Reaction*), par pulvérisation d'aérosol (*spray pyrolysis*), par évaporation thermique (*thermal evaporation*), par pulvérisation cathodique (*RF sputtering*), par dépôt chimique en phase vapeur avec des précurseurs organométalliques (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD*) ou par ALD [247]. Le choix du procédé de dépôt influence fortement les propriétés des films obtenus (voir Figure 3.1), l'interface formée entre l' In_2S_3 et l'absorbeur CIGS ainsi que les performances des cellules élaborées [51][247][248][249]. L'utilisation d' In_2S_3 en tant que couche tampon d'une cellule de type CIGS a jusqu'à présent permis d'atteindre un rendement quantique maximal de 18,2 % (avec couche anti-reflet) ou 17 % (sans couche anti-reflet, comparée à une cellule avec une couche tampon de CdS de rendement quantique égal à 15,8 %) [66]. Ce résultat a été obtenu en déposant le film par évaporation thermique d'une source chauffée à 750 °C. En comparaison, la meilleure cellule obtenue avec un dépôt d' In_2S_3 par ALD ($T_{dep} = 220$ °C) présente un rendement quantique de 16,4 % (sans couche anti-reflet, comparée à une cellule avec une couche tampon de CdS de rendement quantique égal à 13,6 %) [146]. La possibilité de former des alliages comme $(\text{X},\text{In})_2\text{S}_3$, $\text{In}_2(\text{S},\text{Y})_3$ ou de doper l' In_2S_3 a été étudiée afin d'ajuster les propriétés du film mais aussi car la synthèse d' In_2S_3 non stœchiométrique ou comportant des contaminants est bénéfique pour l'interface $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CIGS}$ [247]. La synthèse des composés suivants est ainsi reportée : $(\text{In},\text{Al})_2\text{S}_3$ [250][251],

$\text{In}_2\text{S}_3:\text{Na}$ [252], NaIn_5S_8 [253], $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Ag}$ [254], $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Sn}$ [255][256], $(\text{In},\text{V})_2(\text{S})_3$ [257], $(\text{In})_2(\text{O},\text{S})_3$ [258][259], ZnIn_xS_y [260][261]. Parmi tous les composés cités, seuls ceux synthétisés par ALD seront évoqués dans les prochaines pages. L'alliage Cu-In-S a aussi fait l'objet de nombreux travaux et sera abordé dans le prochain chapitre 4.

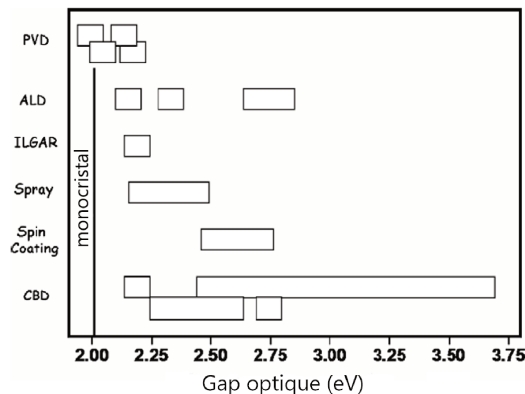


FIGURE 3.1 – Dépendance du gap de l' In_2S_3 au procédé de dépôt utilisé [247].

Ce chapitre inclut tout d'abord notre étude matériau sur le dépôt de l' In_2S_3 par ALD (caractérisations *in situ* et *ex situ*), puis il y est présenté son utilisation en tant que couche tampon dans un empilement cellule dont la couche fenêtre $i:\text{ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$ est également déposée par ALD.

3.2 Sulfure d'indium, In_2S_3

Cette partie est consacrée au matériau In_2S_3 synthétisé par ALD. Nous y présentons respectivement ses propriétés, l'état de l'art des conditions de sa synthèse, nos conditions expérimentales de dépôt, la mise au point et l'optimisation du transport du précurseur solide utilisé, puis les résultats de nos synthèses avec le réacteur Beneq TFS-200. Le réacteur ASM F-120 a aussi été utilisé pour réaliser le dépôt d' In_2S_3 (voir Annexe C). Son utilisation avait pour principal objectif l'optimisation d'un cycle ALD devant permettre le dépôt ultérieur du CuInS_2 dans ce réacteur (voir Chapitre 4).

3.2.1 Propriétés du matériau

Les propriétés du monocristal d' In_2S_3 sont ici présentées et comparées à celles des couches minces déposées par ALD. Le Tableau 3.1 résume ces données.

3.2.1.1 Propriétés structurales

L' In_2S_3 est un matériau polymorphe dont la phase la plus stable et la plus répandue est de type spinelle et appelée $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$. Elle cristallise selon une structure tétragonale centrée (groupe d'espace : $I4_1/\text{amd}$) dont un tiers des sites tétragonaux sont laissés vacants (voir Figure 3.2 [247][262][263]). Sa maille élémentaire contient 32 atomes d'indium et 48 atomes de soufre. Elle a pour paramètres de maille : $a = 7,619 \text{ \AA}$ et $c = 32,329 \text{ \AA}$, menant à un volume de $1876,67 \text{ \AA}^3$ et une densité atomique égale à $4,61 \text{ g.cm}^{-1}$.

Les couches minces déposées par ALD sont généralement polycristallines et constituées de grains cristallisés selon la phase β .

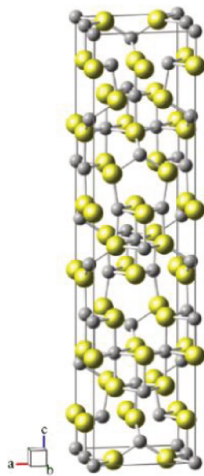


FIGURE 3.2 – Structure cristalline du sulfure d'indium de phase β [12].

3.2.1.2 Propriétés électriques

Le semi-conducteur III-VI d' In_2S_3 est naturellement dopé n dû à sa déviation de la stoechiométrie et notamment à la présence de lacunes de soufre [264]. Le niveau de dopage a été estimé à 10^{16} cm^{-3} pour un film déposé par ALD à $160 \text{ }^\circ\text{C}$ avec le précurseur $\text{In}(\text{acac})_3$ [166] et celui-ci approche 10^{17} cm^{-3} pour des croissances à températures supérieures [265]. L'utilisation du précurseur $\text{In}(\text{amd})_3$ a permis d'atteindre un niveau de dopage encore plus élevé (10^{18} cm^{-3}), en formant potentiellement plus de lacunes de soufre [266]. La résistivité du monocristal semble varier sur 9 ordres de grandeur entre 1 et $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ et sa mobilité électronique peut atteindre $\approx 200 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [264]. Pour les couches minces déposées par ALD, la résistivité dépend des conditions expérimentales avec des valeurs allant de $[1 ; 10] \Omega \cdot \text{cm}$ [266] à $\approx 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ [267]. Ces propriétés électriques varient avec la température et la concentration en contaminants ou en éléments dopants [247][264]. La mobilité électrique affiche notamment une valeur de $3 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ pour un dépôt à $225 \text{ }^\circ\text{C}$ alors qu'elle est limitée à $0,5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ pour une température de croissance inférieure [266]. Ces valeurs contrastent fortement avec la mobilité électrique dans le monocristal. L'alignement de bandes de l' In_2S_3 avec le $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ n'est pas particulièrement favorable d'après Sterner et al. car il présente un décalage négatif des bandes de conduction de $(-0,45 \pm 0,2) \text{ eV}$ (ou $(-0,25 \pm 0,2) \text{ eV}$ avec incorporation de Na dans l' In_2S_3) [268].

3.2.1.3 Propriétés optiques

Le gap du monocristal $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ a été déterminé comme étant direct avec une largeur de bande environ égale à 2 eV [264]. Pour les couches minces, la détermination du gap, dont la nature ne fait pas consensus, donne des valeurs comprises dans l'intervalle $[2 ; 3,75] \text{ eV}$ selon le procédé de dépôt utilisé (voir Figure 3.1). La plage des valeurs déterminées par ALD est aussi très large : $[2,1 ; 3,3] \text{ eV}$ et repose en partie sur la taille des grains (effet de confinement quantique) liée à l'épaisseur

TABLE 3.1 – Comparaison des propriétés de l' In_2S_3 sous forme de couche mince déposée par ALD avec celles de sa forme monocristalline.

	Structure	Optique	Dopage	Résistivité	Mobilité électrique
Monocristal	tétraгонаle centrée	direct, 2 eV	type N	$[1; 10^9]$ $\Omega.\text{cm}$	200 $\text{cm}^2/(\text{V}.\text{s})$
Couches minces ALD	tétraгонаle centrée	direct-indirect, $[2,1; 3,3]$ eV	type N, $[10^{16}; 10^{18}]$ cm^{-3}	$[1; 10^7]$ $\Omega.\text{cm}$	$[0,5; 3]$ $\text{cm}^2/(\text{V}.\text{s})$

du film [151][166]. L'indice optique de l' In_2S_3 déposée sous forme de couche mince semble dépendre de son épaisseur et varie dans l'intervalle $[2,3; 2,8]$ pour $\lambda = 600$ nm [268].

3.2.1.4 Conclusion

Comme l'explique Barreau [247], les propriétés intrinsèques du monocristal de sulfure d'indium peuvent être perçues comme non-adéquates pour la réalisation d'une interface $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CIGSe}$: gap de 2 eV inférieure au gap du CdS, alignement des bandes de conduction non favorable (décalage négatif), résistivité élevée. Cependant, le dopage est de type n et il est de niveau supérieur à celui du CIGS ($\approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Pour rappel, ces conditions sont nécessaires pour former une bonne jonction avec l'absorbeur CIGS. De plus, son indice optique semble avoir une valeur adéquate, car comprise entre celle du CIGS et celle du ZnO. Pour finir, les résultats cellules présentés dans la littérature forcent de constater le potentiel de ce matériau à servir comme couche tampon.

3.2.2 État de l'art des conditions de synthèse

Le Tableau 3.2 présente les paramètres de croissance optimaux des différentes études publiées dans la littérature dont l'objectif était la synthèse de l' In_2S_3 par ALD. Trois précurseurs d'indium ont permis la synthèse d' In_2S_3 : le InCl_3 ¹, l' $\text{In}(\text{acac})_3$ ² et l' $\text{In}(\text{amd})_3$ ³. D'autres ont été testés dans des procédés ALD mais sans succès (TmIn ⁴, CpIn ⁵, $\text{In}(\text{TMHD})_3$ ⁶, $\text{In}[(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{CNMe}_2]_3$ ⁷), car ils présentent des volatilités, réactivités et/ou stabilités thermiques inadéquates [266]. La source de soufre est généralement de l' H_2S , pur ou dilué avec de l'azote.

Asikainen et al. ont réalisé le premier dépôt d' In_2S_3 par ALD en 1994 [267] avec un réacteur ASM F-120 et le précurseur InCl_3 . Un film dense de gap direct de 2,3 eV a pu être synthétisé avec un GPC élevé (1,4 Å/cycle). La haute température de dépôt requise (300 °C) et la présence de Cl (3 % at.) dans les films ont cependant motivé la recherche d'un autre précurseur.

1. tri-chlorure d'indium
2. indium acétylacétonate
3. indium N,N'-diisopropylacetamidinate
4. tri-méthyl indium
5. cyclopentadiényle indium
6. tris(2,2,6,6-tetraméthyle-3,5-heptanedionato) indium
7. indium guanidinate

TABLE 3.2 – Paramètres de croissance optimaux des études de synthèse de l' In_2S_3 par ALD, publiées dans la littérature. T_{source} = température de chauffe du précurseur d'In. T_{dep} = température de la chambre de réaction optimale. "Réac." = réacteur. "P" signifie que le réacteur est un prototype construit au sein du laboratoire. S200 = Savannah 200.

Auteurs	Réactif d'In	T_{source} (°C)	T_{dep} (°C)	Cycle In/ N_2 / H_2S / N_2 (s)	GPC (Å/cycle)	Réac.
Asikainen et al. [267]	InCl_3	275	300	2/0,5/3/0,5	1,4	F-120
Yousfi et al. [151]	$\text{In}(\text{acac})_3$	130	160	0,3/0,5/0,3/0,5	0,6	F-120
Donsanti [166]	$\text{In}(\text{acac})_3$	110	[160;200]	0,3/0,5/0,3/0,5	0,6	F-120
Naghavi et al. [265]	$\text{In}(\text{acac})_3$	135	180	0,7/1/0,5/0,8	0,7	F-120
Sterner et al. [268]	$\text{In}(\text{acac})_3$	130	160	0,4/0,4/0,4/0,4	0,5	F-120
Sarkar et al. [243]	$\text{In}(\text{acac})_3$	80	150	[(1/30)x4]/1/30	[0,3;0,35]	P
Genevée [12]	$\text{In}(\text{acac})_3$	125	160	1/3/1/2	0,33	Sunale 200
McCarthy et al. [266]	$\text{In}(\text{amd})_3$	190	150	4/25/4/25	0,89	S200
Bugot [11]	$\text{In}(\text{acac})_3$	160	[160;200]	0,1/5/0,1/5	0,22	Sunale 200

L' $\text{In}(\text{acac})_3$ ($P_{vap\ sat}$ estimée à 6,2 Torr à 150°C (voir Figure 1.16)) a ensuite été proposé comme alternative avec une première utilisation par Yousfi et al. [151]. La température d'évaporation de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ est inférieure à celle de l' InCl_3 (à P_{amb} , $T_{évap} = 140$ °C [269] ou $T_{évap} = 100$ °C [270]), ce qui permet de réaliser des dépôt à plus basse température (T_{dep}), généralement optimale entre 160 °C et 200 °C, selon les conditions expérimentales utilisées. En effet, dans cet intervalle [160 ; 200] °C, Donsanti (réacteur ASM F-120) et Bugot (réacteur Picosun Sunale 200 comprenant un module plasma) ont défini une fenêtre ALD, dans laquelle les précurseurs étaient suffisamment saturants [11][166]. Pour d'autres, la saturation était difficile à obtenir et a nécessité la répétition de plusieurs pulses d' $\text{In}(\text{acac})_3$ [243] dans un même cycle de dépôt. Cela pourrait être en partie dû à la faible température de la source (T_{source}) utilisée (80 °C) et aux longs temps de purge durant lesquels les groupements de surface peuvent être désorbés. L'inconvénient de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ est le faible GPC des dépôts, de valeurs comprises dans l'intervalle [0,22 ; 0,7] Å/cycle selon les conditions expérimentales et le réacteur utilisés. Sa température de décomposition vaut 238 °C d'après une analyse thermogravimétrique sous atmosphère d'azote [269] mais pour $P_{réacteur} \approx 1$ mbar, Bugot a constaté de la décomposition à $T_{source} = 200$ °C [11] et McCarthy et al. ont constaté de la décomposition dès $T_{source} = 150$ °C [266]. La présence d'oxygène dans les couches minces, suggérée par les gaps de valeurs

élevées [258] et/ou par des techniques analytiques [11], motive aussi la recherche d'un précurseur ne contenant ni ligands halogènes, ni oxygène.

L'indium (III) N,N'-diisopropylacétamidinate ($\text{In}(\text{amd})_3$) présente justement ces pré-requis. C'est un solide stable thermiquement jusque $320\text{ }^\circ\text{C}$ mais de faible pression de vapeur saturante (20 mTorr à $150\text{ }^\circ\text{C}$). McCarthy et al. l'ont utilisé pour synthétiser de l' In_2S_3 dans un réacteur Cambridge NanoTech Savannah 200 (S200). Malgré des difficultés de saturation, pour une $T_{dep} = 150\text{ }^\circ\text{C}$, un GPC maximal de $0,89\text{ \AA}/\text{cycle}$ peut être atteint et un film amorphe de densité $4,15\text{ g.cm}^{-3}$ être obtenu.

La liste des précurseurs d'In pour l'ALD devrait s'étoffer dans le futur. Un nouveau précurseur d'indium (III) amidinate ($\text{InMe}(\text{amd})_2$) a, par exemple, récemment été synthétisé et utilisé dans un procédé CVD [271].

Dans notre étude, le précurseur d' $\text{In}(\text{acac})_3$ a été choisi malgré ses défauts, en combinaison à l' H_2S , principalement car il a déjà permis de synthétiser le ternaire CuInS_2 [80]. L'utilisation d'un précurseur connu avec le nouveau réacteur Beneq TFS-200, dont il nous fallait apprendre à maîtriser l'utilisation des sources solides, nous paraissait plus évident pour atteindre ultérieurement la synthèse du ternaire.

3.2.3 Conditions expérimentales

3.2.3.1 Dépôt de couches minces d' In_2S_3 par ALD

Le Tableau 3.3 présente les paramètres fixes des conditions expérimentales du dépôt de l' In_2S_3 . Avec le réacteur Beneq TFS-200, nous avons effectué une étude des mécanismes de croissance (avec la microbalance à quartz) et l'optimisation du cycle ALD. De plus, des caractérisations *ex situ* à partir des films synthétisés dans ce réacteur ont été menées.

TABLE 3.3 – Conditions expérimentales pour le dépôt ALD de l' In_2S_3 .

Réacteur	Beneq TFS-200
Substrats utilisés	Verre borosilicate (boro) 1 ou 3 mm, Si (100)
Précurseurs	$\text{In}(\text{acac})_3$ (T_{source}) et H_2S (T_{amb})
T_{source} ($^\circ\text{C}$)	150
Mode de transport $\text{In}(\text{acac})_3$	Booster
Masse $\text{In}(\text{acac})_3$ (g)	2
Séquence ALD	$[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$
T_{dep} ($^\circ\text{C}$)	160 ; 180

L' $\text{In}(\text{acac})_3$ (STREM Chemicals, pureté de 98 %) et l' H_2S (Air Liquide, pureté de 99,5 %) ont respectivement été utilisés en tant que source d'indium et source de soufre. Le choix des paramètres suivants : température de vaporisation, mode de transport et masse initiale pour le précurseur $\text{In}(\text{acac})_3$ est ultérieurement discuté. Le cycle ALD a tout d'abord été optimisé à $T_{dep} = 180\text{ }^\circ\text{C}$ puis ajusté pour un dépôt à $T_{dep} = 160\text{ }^\circ\text{C}$ dans l'objectif de synthétiser le CuInS_2 à cette dernière température (voir Chapitre 4).

Dans la suite de ce chapitre, le terme "programme" sera utilisé pour faire référence à la séquence (ordre des pulses) d'un cycle et à ses temps de cycle.

3.2.3.2 Mesures *in situ* avec la microbalance à quartz (QCM)

La QCM installée dans le réacteur Beneq TFS-200 a permis l'étude des mécanismes de croissance de l' In_2S_3 . La base de donnée du logiciel de la QCM étant initialement vierge des paramètres propres à l' In_2S_3 , nous l'avons complété en considérant la densité expérimentale moyenne des films obtenus dans le réacteur Beneq, soit $4,75 \pm 0,2 \text{ g.cm}^{-3}$ (déterminée par XRR) et une impédance acoustique de 0,27 calculée à partir de la valeur du module de cisaillement trouvée dans la littérature pour de l' In_2S_3 déposé par pyrolyse d'aérosol [180]. Comme expliqué dans le Chapitre 1, ces valeurs sont utilisées pour déterminer l'épaisseur mesurée par la QCM. Leur inexactitude par rapport aux propriétés réelles du film déposé par ALD sur la QCM engendre donc une erreur absolue sur l'épaisseur réellement déposée. Ainsi, dans la présentation des analyses ci-après, nous garderons en tête cette possible source d'imprécisions.

Les variations de masse présentées dans cette étude sont calculées à partir de la variation de l'épaisseur déterminée par la QCM et de la densité expérimentale de l' In_2S_3 ($4,75 \pm 0,2 \text{ g.cm}^{-3}$). Chaque courbe présentée au cours de l'analyse consiste en une moyenne sur dix cycles ALD, ainsi la résolution en épaisseur (ou en masse) sur un cycle est améliorée. De plus, la précision des valeurs de masse ou d'épaisseur données dans cette étude a été améliorée, en calculant la moyenne et l'écart-type sur les 10 derniers points de l'étape discutée (ex : la masse acquise à la fin de la purge de l' H_2S correspond à la moyenne des 10 derniers points mesurés avant la fin de la purge de l' H_2S).

La durée réelle des programmes ALD de l' In_2S_3 est d'après les enregistrements de la QCM plus courte (d'environ 5 %) que la durée théoriquement prévue (voir Annexe G).

3.2.4 Mise au point des conditions de transport du précurseur solide $\text{In}(\text{acac})_3$

Dans cette partie, nous discutons du choix des paramètres suivants pour le précurseur d' $\text{In}(\text{acac})_3$:

- la température de vaporisation
- le mode de transport
- la masse initiale

Premièrement, nous avons testé le transport de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ dans le réacteur Beneq TFS-200 avec le mode simple en "pression propre" (voir Partie 1.5.3.2 et Schéma 3.3). Nos tests d'évaporation ont été conduits en maintenant la vanne C (reliant la source solide à la chambre de réaction) ouverte pendant 10 min. La température de vaporisation a été variée dans l'intervalle [100 ; 200] °C. A 100 °C, la masse transportée pendant 10 min est presque nulle. A une température comprise dans l'intervalle [140 ; 170] °C, la masse de précurseur transportée vaut 100-120 mg. Pour une température de vaporisation de 200 °C, la ligne entre la source et le réacteur a été bloquée. Ceci indique la décomposition du précurseur. Nous avons ainsi jugé bon

pour la suite de nous limiter à une température de vaporisation inférieure à 170 °C.

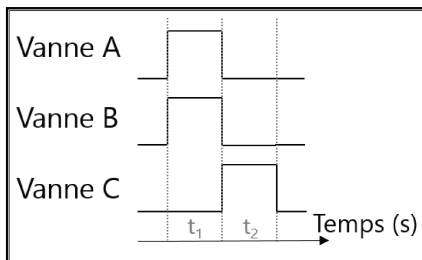


FIGURE 3.3 – Schéma illustrant le fonctionnement du mode de transport "booster" utilisé lors du pulse de $\text{In}(\text{acac})_3$. Les temps t_1 et t_2 ont été variés et peuvent différer. La position des vannes par rapport à la source et au réacteur est indiquée sur la Figure 1.25b.

Deuxièmement, nous avons décidé de comparer le mode de transport en "pression propre" au mode de transport "booster". Pour ce dernier, de l'azote est injecté dans le creuset (source HS-300) avant transport du mélange $(\text{In}(\text{acac})_3 (\text{g}) + \text{N}_2)$ vers la chambre de réaction (voir Partie 1.5.3.2 et Schéma 3.3). Ainsi, pour rappel, le pulse d' $\text{In}(\text{acac})_3$ se divise en deux temps : $[t_1/t_2]$ (mis en évidence dans la suite du chapitre par des crochets). On appellera t_1 , le temps de boost, soit le temps durant lequel de l'azote est injecté dans la source et on appellera t_2 , le temps de transport du mélange $(\text{In}(\text{acac})_3 (\text{g}) + \text{N}_2)$ vers la chambre de réaction. Pour comparer les tests d'évaporation avec ces deux modes de transport, nous avons aussi ouvert la vanne C sur une durée identique de 10 min avec le mode "booster". Cette durée correspond à la répétition de 600 pulses : $[0,5/1]$ s. Nous tirons plusieurs informations de nos expériences :

- la masse transportée avec le mode "booster" est plus importante, environ 150 mg pour $T_{\text{source}} = 150$ °C.
- avec le mode "booster", nous avons constaté une réduction importante du nombre de particules cristallisées à l'intérieur du creuset à la fin d'une journée de dépôt pour des T_{source} et temps de chauffe similaires. Ces particules apparaissent probablement via la condensation des vapeurs sur les points froids du creuset car la température n'était pas stabilisée suffisamment longtemps lors de nos tests d'évaporation (15-30 min alors que 1h30 est au minimum nécessaire ; cette durée de stabilisation a été utilisée lors des dépôts d' In_2S_3). Le mode "booster" par transport rapide ou dilution dans de l'azote permet de réduire cette condensation.

Comparé au mode de transport "pression propre", le mode "booster" permet donc un meilleur transport des vapeurs d' $\text{In}(\text{acac})_3$ vers la chambre de réaction. En outre, des tests ultérieurs ont montré que, pour un dépôt d' In_2S_3 dans des conditions similaires, le mode "booster" permet d'obtenir une couche de plus grande homogénéité et d'épaisseur légèrement supérieure. Nous l'avons ainsi choisi pour transporter l' $\text{In}(\text{acac})_3$. Ce mode de transport diffère de celui adopté dans le réacteur ASM F-120 qui est dit assisté par un flux d'azote (voir Annexe C).

La température de vaporisation a été fixée à celle utilisée avec le mode "booster", soit $T_{\text{source}} = 150$ °C ($P_{\text{vap sat}}$ estimée à 6,2 Torr (voir Figure 1.16)). Cette température

est supérieure à celles utilisées dans le réacteur ASM F-120 [12][151][166][265][268] mais proche de celles utilisées avec d'autres réacteurs ALD ou CVD [11][270]. En effet, Nishiono et al. ont montré qu'une température de vaporisation d'au moins 140°C est nécessaire pour évaporer efficacement le composé solide (à P_{amb}).

Nous avons aussi choisi de remplir la coupelle placée dans le creuset (voir Partie 1.5.3.2) avec une masse initiale (m_{ini}) de 2 g d' $\text{In}(\text{acac})_3$. Cette masse permet de couvrir la surface de la coupelle et était suffisante pour la majorité de nos dépôts journaliers. Pour $T_{source} = 150^{\circ}\text{C}$ et $m_0 = 2$ g, il a aussi été vérifié que la masse évaporée et transportée varie bien proportionnellement au temps d'ouverture de la vanne C (voir Figure 3.4). Cela confirme que l' $\text{In}(\text{acac})_3$ chauffé à 150°C dans la source du réacteur Beneq, peut être transporté en utilisant le mode "booster", en ne générant pas ou très peu de résidus dans le creuset et en permettant un contrôle de la masse évaporée avec le temps d'ouverture de la vanne C du creuset.

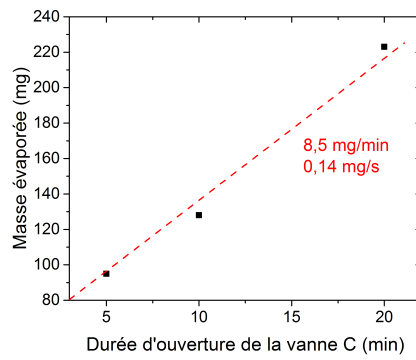


FIGURE 3.4 – Masse évaporée en fonction du temps d'ouverture de la vanne C, avec des pulses [0,5/1] s en mode "booster" pour $T_{source} = 150^{\circ}\text{C}$, avec $m_{ini} = 2$ g d' $\text{In}(\text{acac})_3$.

Pour améliorer la reproductibilité des dépôts, les vapeurs formées durant la stabilisation en température de la source solide était évacuée avant le début de chaque programme de dépôt, à l'aide du programme suivant :

- Ouverture de la vanne C pendant 30 s puis fermeture.
- Ouverture de la vanne A pendant 30 s puis fermeture (nettoyage ligne).

Un temps de 30 s a été déterminé comme suffisant pour observer la montée de la pression en sortie de la source (indiquant l'évacuation des vapeurs), sa diminution puis sa stabilisation à la valeur initiale (indiquant l'évacuation complète des vapeurs initialement présentes).

Cette première mise au point des conditions de transport d'un précurseur solide dans le réacteur Beneq TFS-200 nous a permis d'appréhender le fonctionnement des sources HS-300 et d'établir un premier mode opératoire pour leur utilisation. Elle a mis en évidence certains paramètres critiques comme la durée de stabilisation en température. Les thermocouples connectés à la source montrent qu'une durée minimale de 1h30 est nécessaire pour la stabiliser en température. Comme précédemment évoqué, elle n'a pas été ici respectée, ce qui a limité l'analyse de nos résultats aux quelques conclusions présentées dans cette partie. Cette étude a cependant facilité les travaux ultérieurs sur le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (voir Chapitre 4).

3.2.5 Beneq TFS-200 : synthèse, mécanismes de croissance, caractérisations

Dans cette partie, nous présentons l'optimisation du procédé de synthèse de l' In_2S_3 dans le réacteur Beneq TFS-200, les mécanismes de croissance étudiés avec la QCM et les propriétés (structurales, optiques, composition, morphologie) des films synthétisés. L'influence de certains paramètres de croissance comme la température de dépôt et les temps de purge est notamment discutée.

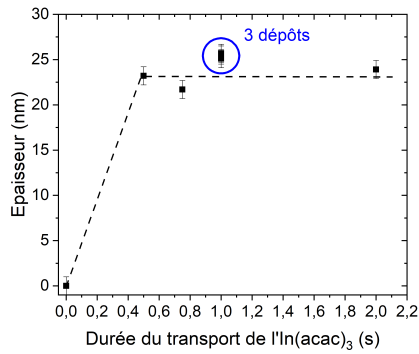
3.2.5.1 Premières synthèses de films et optimisation du programme de dépôt de l' In_2S_3

D'après les données de la littérature (voir Partie 3.2.2), la croissance par cycle lors de la synthèse de l' In_2S_3 est maximisée pour une T_{dep} située dans l'intervalle [160 ; 200] °C. Ainsi, nous avons premièrement choisi d'optimiser notre programme de synthèse à une T_{dep} égale à 180 °C. La décomposition de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ n'est pas constatée à cette température car la répétition de 1000 pulses du précurseur (programme [0,5/0,5]/1,5 s), sans pulses d' H_2S , n'a pas généré de dépôt visible dans la chambre de réaction. Celle-ci ne peut cependant pas être totalement exclue, dans le cas d'un dépôt d' In_2S_3 (avec pulses d' H_2S), car les ligands d'acétylacétonate et l'acétylacétonone (sous-produit de réaction) sont connus pour leur facile décomposition à basse température [11][272][273][274]. Pour rappel, nous avons fixé la température de la source d' $\text{In}(\text{acac})_3$ à 150 °C.

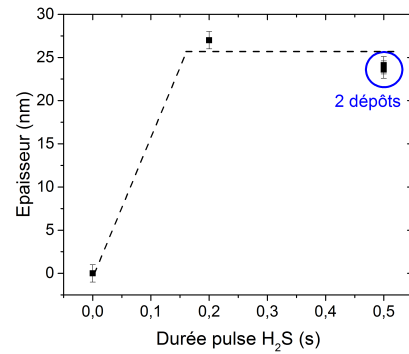
L'influence de la variation des temps de pulse et purge des deux précurseurs sur l'épaisseur des films synthétisés est présentée sur les Figures 3.5(a)(b)(c)(d). Tous les dépôts ont été réalisés avec 1000 cycles ALD et un temps de "boost" pour l' $\text{In}(\text{acac})_3$ de 0,5 s (conseillé par Beneq). Ils ont globalement tous conduit au dépôt d'un film homogène (moins de 10 % d'inhomogénéité de surface).

La Figure 3.5(a) montre que l'épaisseur est indépendante du temps de pulse de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ à partir d'un temps de 0,5 s. Celui-ci semble alors suffire pour saturer les sites réactionnels de surface du dépôt. La Figure 3.5(b) montre qu'un pulse d' H_2S d'une durée de 0,2 s suffit pour saturer la surface du dépôt. La Figure 3.5(c) montre que l'épaisseur diminue progressivement lorsque le temps de purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ augmente. Le plateau de la deuxième moitié du graphe illustre typiquement le passage d'un mode de croissance de type CVD (aux faibles temps de purge) à un mode de croissance de type ALD avec des réactions auto-limitantes (pour des temps de purge plus grands). Le plateau semble être atteint à partir de 6 s de purge et le GPC est alors approximativement égal à [0,18 ; 0,19] Å/cycle. La Figure 3.5(d) suggère qu'un temps de purge de 0,4 s suffit pour évacuer l' H_2S avant l'entrée de l' $\text{In}(\text{acac})_3$. En réalité, ce temps de purge est supérieur et prend aussi en compte le temps de "boost" durant lequel aucun réactif n'est transporté jusque la chambre de réaction, ainsi 0,9 s s'écoule entre la fin du pulse d' H_2S et le transport d' $\text{In}(\text{acac})_3$ jusque la chambre de réaction.

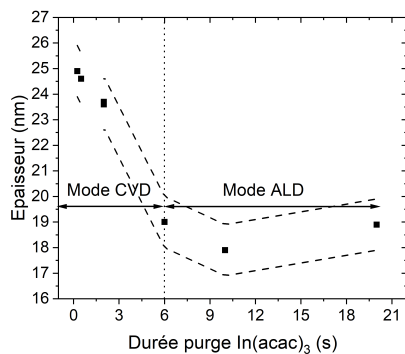
Le programme optimisé pour la synthèse de l' In_2S_3 à $T_{dep} = 180$ °C est ainsi : $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/6/0,2/0,4$ s. Le GPC obtenu [0,18 ; 0,19] Å/cycle est proche de ce qu'obtient Bugot avec un réacteur Picosun Sunale R-200 ($T_{dep} = 160$ °C, $t_{purge}(\text{In}(\text{acac})_3) = 5$ s) [11] et Sarkar et al. avec un réacteur prototype [243] ($T_{dep} = 170$ °C, $t_{purge}(\text{In}(\text{acac})_3) = 30$ s).



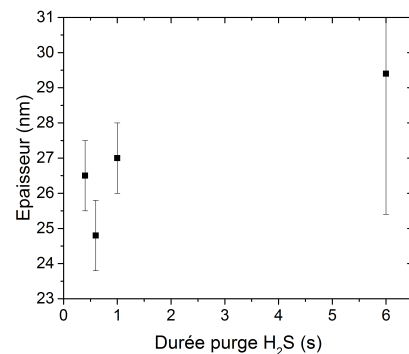
(a) Variation durée de transport de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ avec programme $[0,5/x]/1/0,5/1$ s.



(b) Variation durée pulse d' H_2S avec programme $[0,5/1]/1/x/1$ s.



(c) Variation durée purge d' $\text{In}(\text{acac})_3$ avec programme $[0,5/1]/x/0,5/1$ s.



(d) Variation durée purge d' H_2S avec programme $[0,5/0,5]/0,5/0,2/x$ s.

FIGURE 3.5 – Influence des durées de a) transport de l' $\text{In}(\text{acac})_3$, b) de pulse de l' H_2S , c) de purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ et d) de purge de l' H_2S sur l'épaisseur des films d' In_2S_3 pour $T_{dep} = 180$ °C. La lettre "x" correspond à la durée variée dans le programme $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$.

Nous avons également effectué des dépôts à 160 °C pour étudier l'influence de la variation de la température sur la croissance de l' In_2S_3 dans le réacteur Beneq TFS-200. L'utilisation du programme $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/14/0,5/2,5$ s (ce choix est expliqué ultérieurement (voir Partie 3.2.5.3) a généré un film inhomogène sur un substrat de taille 10 cm x 10 cm (voir tracé jaune sur la Figure 3.6). La partie centrale-supérieure est presque dépourvue de dépôt tandis que les parties basse et centrale sont couvertes d'un dépôt de même épaisseur ($\text{GPC} = 0,26$ Å/cycle). Ce programme a pourtant plusieurs similitudes avec celui optimisé à 180 °C, décrit un peu plus haut (temps de transport = 0,5 s, purges longues) et générant un film homogène. L'adsorption de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ étant liée à la température [265], pour des raisons que nous détaillerons lors de la description des mécanismes de croissance, il est possible qu'elle soit dans notre système plus importante à 160 °C. Cela expliquerait pourquoi l' $\text{In}(\text{acac})_3$ transporté est entièrement consommé avant d'atteindre les extrémités de la chambre de réaction (tracé jaune). En effet, l'utilisation du même programme à 180 °C permet de générer, cette fois, un film d' In_2S_3 homo-

gène, avec un GPC de 0,16 Å/cycle. Cela prouve que l'adsorption de $\text{In}(\text{acac})_3$ est liée à la température. Dans l'objectif d'obtenir un film homogène pour $T_{dep} = 160$ °C, nous avons augmenté le temps de transport de $\text{In}(\text{acac})_3$. Le programme $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/2]/1/0,5/1$ s, avec des temps de purge courts a ainsi permis la synthèse d'un film presque homogène sur un substrat de taille 10 cm x 10 cm, avec un GPC d'environ 0,29-0,30 Å/cycle (voir tracé orange sur la Figure 3.6). Ce GPC est proche de ceux obtenus par Genevée (GPC = 0,33 Å/cycle [12]) et Bugot (GPC = 0,26 Å/cycle [11]) à cette température.

L'utilisation d'un programme aux temps de purge les plus courts possible, malgré un mode de croissance de type CVD, était souhaitable dans l'optique de synthétiser du CIS à cette température dans un temps de dépôt convenable.

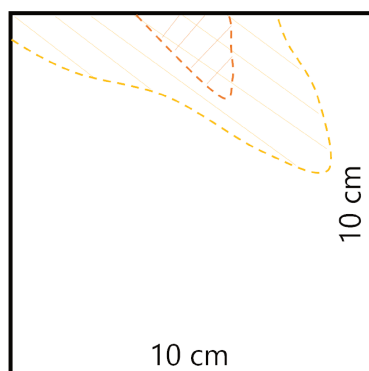


FIGURE 3.6 – Dessin illustrant l'homogénéité des dépôts de films d' In_2S_3 à $T_{dep} = 160$ °C. Les hachures colorées représentent une absence de dépôt sur le substrat boro; (a) Programme $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/14/0,5/2,5$ s (absence de dépôt sur la partie hachurée en jaune); (b) Programme $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/2]/1/0,5/1$ s (absence de dépôt sur la partie hachurée en orange).

TABLE 3.4 – Récapitulatif des programmes ALD utilisés et description des résultats obtenus. Un film précisé comme homogène l'est sur un substrat 10 cm x 10 cm.

Température	Programme $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$	Description
160 °C	$[0,5/0,5]/14/0,5/2,5$ s	Film inhomogène dans réacteur sans QCM
160 °C	$[0,5/2]/1/0,5/1$ s	Film presque homogène dans réacteur sans QCM
180 °C	$[0,5/0,5]/6/0,2/0,4$ s	Programme optimisé sans QCM pour obtenir un film homogène
180 °C	$[0,5/0,5]/14/0,5/2,5$ s	Programme utilisé pour réaliser la couche tampon d' In_2S_3 , film homogène

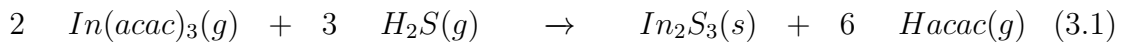
Ces optimisations temporelles du programme de synthèse sont uniquement variables dans le cas d'un dépôt d' In_2S_3 dans la chambre de réaction du Beneq TFS-200 sans la présence de la QCM (voir Partie 1.5.3). En effet, le plus grand volume de la chambre quand elle contient la QCM nécessite des temps de pulse/purge plus grands. Le Tableau 3.4 décrit les programmes optimisés et leur utilisation.

3.2.5.2 Étude des mécanismes de croissance

Cette sous-partie présente un ensemble d'études comparatives des mécanismes de croissance de l' In_2S_3 qui ont été suivis *in situ* avec une QCM. Dans un premier temps, nous discutons des réactions chimiques idéales entre l' $\text{In}(\text{acac})_3$ et l' H_2S et de leurs ratios de réaction. Ces derniers sont utilisés pour déterminer le nombre de ligands désorbés par étape au cours de nos expériences. Dans un second temps, plusieurs cas expérimentaux visant à comprendre les mécanismes de croissance (dépôt sur Al_2O_3) et optimiser le programme de synthèse (variation temps de purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$, variation de la température de dépôt, variation du nombre de pulse d' $\text{In}(\text{acac})_3$ par cycle) sont présentés.

3.2.5.2.1 Cas théorique, idéal

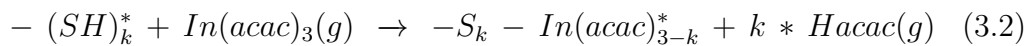
La réaction globale de formation de l' In_2S_3 , en considérant une absence de désorption des réactifs et une absence d'impuretés dans le film (notamment de groupements "acac"), est la suivante :



avec (g) désignant un composé sous forme gazeuse et (s) un composé solide.

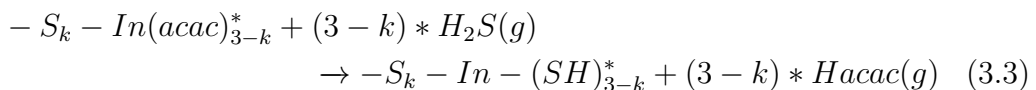
Elle peut se décomposer en deux réactions décrivant les réactions de surface après chaque pulse de réactifs :

1. Lors du pulse d' $\text{In}(\text{acac})_3$, on suppose que le précurseur réagit avec des groupements thiols en surface. L'échange entre l'hydrogène du groupement thiol et les ligands "acac" du précurseur d'indium génère une désorption d'un ou plusieurs ligands protonés d'acétylacétone (Hacac), sous-produit de la réaction. Leur nombre est représenté par l'inconnu k :



avec * indiquant un groupement de surface.

2. Lors du pulse d' H_2S , on suppose que le co-réactant réagit avec les ligands "acac" restants en surface, qui sont alors tous relaxés sous la forme d'Hacac gazeux.



La condition pour obtenir une couche d' In_2S_3 stœchiométrique et saturée est d'avoir, en moyenne, $k = 1,5$ dans les réactions (3.2) et (3.3). Ceci signifie qu'une molécule sur deux d' $\text{In}(\text{acac})_3$ forme une seule liaison avec le substrat ($k = 1$) et qu'une molécule sur deux d' $\text{In}(\text{acac})_3$ forme deux liaisons avec le substrat ($k = 2$) (voir Figure 3.7).

La couche saturée s'obtient par des réactions auto-limitantes permettant une couverture uniforme et totale des sites réactionnels en surface. La couche stœchiométrique n'est pas forcément saturée, elle peut présenter des lacunes mais doit conserver un ratio constant du nombre d'atomes d'indium par rapport à ceux de soufre, soit : $(N(\text{In}))/N(\text{S}) = 2/3$. Pour les deux réactions décrivant la formation de l' In_2S_3 ,

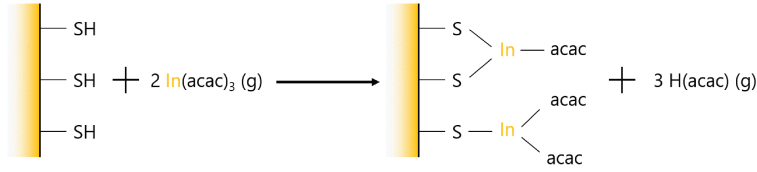


FIGURE 3.7 – Représentation de la réaction entre de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ et des groupements thiol en surface (réaction 3.2) conduisant à une couche stœchiométrique et saturée d' In_2S_3 .

un ratio de réaction respectant la condition $k = 1,5$ peut être calculé à partir des masses molaires des composés. Pour la réaction (3.2), on définit R_1 comme le ratio de réaction lors des étapes pulse/purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$:

$$R_1 = \frac{M(\text{In}(\text{acac})_3)}{M(\text{In}(\text{acac})_3) - k \times M(\text{Hacac})} = \frac{411,8}{411,8 - 1,5 \times 100} = 1,57 \quad (3.4)$$

Il en résulte le ratio de réaction R_2 défini pour les étapes pulse/purge de l' H_2S (réaction (3.3)) :

$$R_2 = \frac{\frac{M(\text{In}(\text{acac})_3)}{R_1} + (3 - k) \times M(\text{H}_2\text{S})}{\frac{M(\text{In}(\text{acac})_3)}{R_1} + (3 - k) \times M(\text{H}_2\text{S}) - (3 - k) \times M(\text{Hacac})} = 1,92 \quad (3.5)$$

Le Tableau 3.5 présente les résultats pour trois valeurs différentes de k .

TABLE 3.5 – Ratios de réaction pour deux valeurs de k .

k	R_1	R_2
1	1,32	2,11
1,5	1,57	1,92
2	1,94	1,69

Généralement, pour décrire les mécanismes de croissance visualisés avec une QCM lors d'un dépôt ALD, un ratio unique et plus simple est utilisé [170]. Il permet seulement de déterminer le nombre de ligands désorbés lors de la première réaction chimique de surface (soit la réaction 3.2) en prenant comme hypothèse l'obtention du matériau stœchiométrique. On appellera, dans notre étude, ce ratio " R_s " pour le distinguer des deux autres. Le Tableau 3.6 présente les résultats de ce ratio R_s pour quelques valeurs de k .

$$R_s = \frac{M(\text{InS}_{1,5})}{M(\text{In}(\text{acac})_3) - k \times M(\text{acac})} = \frac{163}{411,8 - k \times 100} \quad (3.6)$$

TABLE 3.6 – Ratios de réaction R_s pour plusieurs valeurs de k .

k	0,5	1	2
R_s	0,45	0,52	0,77

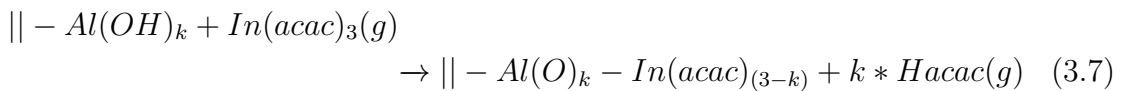
En se basant sur les calculs des ratios R_1 et R_2 ou celui de R_s décrivant la condition idéale de formation de l' In_2S_3 , nous chercherons à partir de nos résultats expérimentaux à estimer l'état des conditions réelles.

3.2.5.2.2 Cas expérimental : étude de la croissance sur un substrat d' Al_2O_3

Les mécanismes de croissance de l' In_2S_3 sur un substrat d' Al_2O_3 d'environ 10 nm ont été premièrement étudiés (les résultats sur un substrat de 50 nm sont similaires). L' Al_2O_3 est un matériau connu pour être une bonne barrière à la diffusion [96]. Lorsqu'il recouvre la chambre et la QCM, il a une fonction de passivation qui permet d'atténuer les échanges ioniques entre les précurseurs et les potentiels groupements métalliques présents en surface. Comme on le verra plus tard (voir Chapitre 4), la passivation de la chambre entre chaque dépôt peut être primordiale pour la reproductibilité des expériences [275].

Le programme utilisé est le suivant : $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/5/0,5/5$ s. L'épaisseur du film a été suivie sur 900 cycles ALD (voir Figure 3.8(a)) et présente une variation non linéaire. Durant les 400 premiers cycles, le gain d'épaisseur par cycle (GPC) augmente progressivement jusqu'à atteindre une valeur constante d'environ $0,32 \pm 0,03$ Å/cycle (déterminée par régression linéaire). Notons ainsi que 400 cycles sont nécessaires pour passer ce premier régime de croissance (incluant la phase de nucléation) du dépôt de l' In_2S_3 sur un substrat d' Al_2O_3 . La valeur de GPC trouvée est supérieure aux GPC déterminés dans la Partie 3.2.5.1 et cela peut relever d'une configuration imprécise de la QCM pour ce matériau, comme discuté dans la Partie 3.2.3.2. Nous verrons que pour toutes les autres études de suivi de la croissance avec la QCM, les valeurs de GPC sont aussi supérieures à celles obtenues via les mesures XRR (*ex situ*) sur échantillons épais.

Le premier cycle affiche un gain massique beaucoup plus grand que les cycles suivants (voir Figure 3.8(b)), environ 35 ng/cm² (soit $0,85$ Å), ce qui est caractéristique d'une croissance assistée par le substrat [84]. Cette amélioration de la croissance lors du premier cycle peut être liée à l'état de surface initial et plus précisément au nombre de sites d'adsorption. Ceux-ci sont des groupements hydroxydes, de sorte que la réaction de surface peut-être :



avec ici $||$ désignant la surface.

Sarkar et al. ont mis en évidence par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) la présence de groupements $\text{Al}(\text{acac})^*$ lorsque l' $\text{In}(\text{acac})_3$ réagit sur une surface d' Al_2O_3 et suggèrent qu'ils empoisonnent donc ralentissent la croissance lors des cycles suivants [243]. D'ailleurs on constate que la variation massique lors du pulse d' H_2S est minime comparée à la croissance régulière de l' In_2S_3 (voir Figure 3.8(c)).

La Figure 3.8(c) présente les mécanismes de croissance de l' In_2S_3 au cours d'un cycle ALD. Ce graphe a été obtenu en moyennant 10 cycles situés dans la phase de croissance régulière de l' In_2S_3 de GPC égale à $0,32$ Å/cycle (voir Figure 3.8(a)). On observe un gain de masse important lors du pulse d' $\text{In}(\text{acac})_3$ illustrant la réaction 3.2. Il est similaire à celui obtenu lors du premier cycle, puis on constate une légère diminution progressive de la masse durant la purge de ce même précurseur. Lors du pulse d' H_2S apparaît une perte de masse illustrant la réaction 3.3 puis une légère diminution progressive de la masse sur les premières secondes de la purge de ce

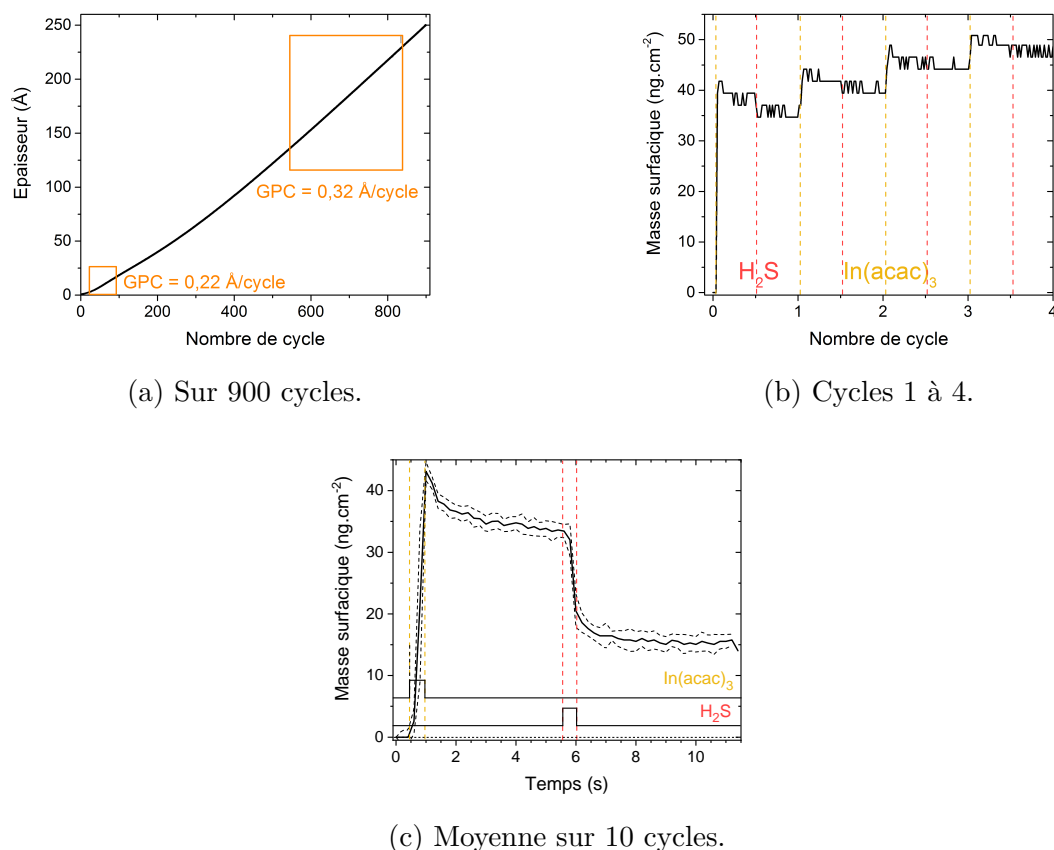


FIGURE 3.8 – Mécanismes de croissance de l' In_2S_3 sur un substrat d' Al_2O_3 à $T_{dep} = 180\text{ °C}$, avec le programme $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/5/0,5/5\text{ s}$. Variations d'épaisseur (a) lors des 900 cycles de dépôt ; (b) au début et (c) variation de la masse surfacique moyennée sur 10 cycles dans la partie linéaire de croissance.

même précurseur. D'ailleurs, d'après cette expérience, un temps de purge de 2,5 s pour l' H_2S semble suffisant pour stabiliser l'épaisseur. Cette expérience constitue une base pour la compréhension des mécanismes de croissance de l' In_2S_3 , que nous allons maintenant étudier plus en détails, en faisant varier des paramètres du programme de dépôt.

3.2.5.2.3 Cas expérimental : étude de l'influence du temps de purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ sur la croissance

La Figure 3.9 présente les variations de l'épaisseur au cours d'un cycle ALD pour différentes durées de purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$. On constate premièrement que la croissance par cycle diminue jusqu'à se stabiliser lorsqu'on augmente la durée de purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$, ce qui corrobore les résultats expérimentaux obtenus par des mesures *ex situ* (XRR) (voir Partie 3.2.5.1). Les valeurs de GPC sont cependant supérieures à celles déterminées par mesure XRR sur des échantillons épais puisqu'elles varient de 0,28-0,29 Å/cycle pour $t_{purge} = 10$ ou 20 s jusqu'à 0,36 Å/cycle pour $t_{purge} = 1\text{ s}$, ce qui est probablement relatif à la configuration du système de la QCM (voir Partie 3.2.3.2). D'après cette expérience, un temps de purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ compris entre 3 et 10 secondes semble nécessaire pour évacuer les réactifs d' $\text{In}(\text{acac})_3$ en excès et être

dans des conditions de réactions de surface auto-limitantes. Cet intervalle, bien que large, confirme le résultat obtenu dans une chambre plus petite, à partir des mesures *ex situ* de l'épaisseur (voir Figure 3.5(c)). On constate aussi que l'épaisseur moyenne atteinte lors du pulse de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ diminue lorsque le temps de purge augmente. La quantité de réactif atteignant la chambre est pourtant supposée être la même puisque le temps de pulse ne change pas. La présence d'impuretés se comportant comme des sites réactionnels ou une plus grande rugosité du film liées à des réactions de type CVD pourraient expliquer qu'une plus grande quantité de précurseurs s'adsorbent quand le temps de purge est réduit.

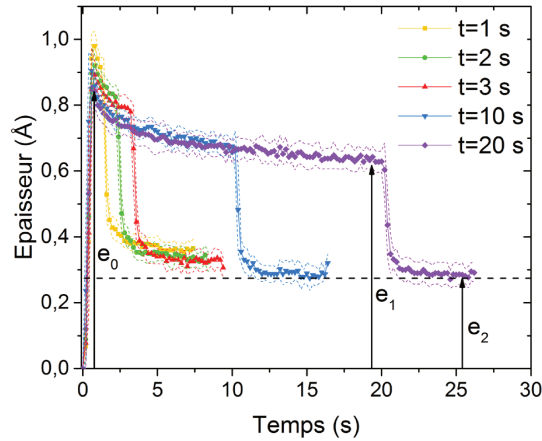


FIGURE 3.9 – Évolution de l'épaisseur sur un cycle ALD en fonction du temps de purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ pour $T_{dep} = 180$ °C, avec le programme de synthèse $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/t/0,5/5$ s. Les cinq courbes correspondent à une moyenne sur dix cycles.

A partir des valeurs d'épaisseur obtenues à chaque fin d'étape (e_0 : valeur maximale atteinte lors du pulse d' $\text{In}(\text{acac})_3$, e_1 : valeur moyenne à la fin de la purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ et e_2 : valeur moyenne à la fin de la purge de l' H_2S), nous pouvons calculer les ratios de réaction expérimentaux R_1 et R_2 et estimer le nombre moyen de ligands désorbés par molécule d' $\text{In}(\text{acac})_3$ et par cycle. Par exemple, pour un dépôt dont la durée de la purge vaut 20 s, les ratios suivants sont déterminés :

$$R_1 = \frac{e_0}{e_1} = \frac{0,853}{0,632} = 1,35 \quad (3.8)$$

$$R_2 = \frac{e_1}{e_2} = \frac{0,632}{0,281} = 2,25 \quad (3.9)$$

D'après ces ratios et en isolant k dans les Equations (3.4) et (3.5) (voir Equations (3.10) et (3.11)), on peut estimer à 1,07 le nombre moyen de ligands désorbés durant la purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ et 2,09 le nombre moyen de ligands désorbés durant la purge de l' H_2S . Les ratios et le nombre de ligands émis par étapes pour les autres temps de purge sont détaillés dans le Tableau 3.7.

$$k_1 = \frac{M(\text{In}(\text{acac})_3) [R_1 - 1]}{R_1 * M(\text{Hacac})} \quad (3.10)$$

$$k_2 = \frac{\left(\frac{M(\text{In}(\text{acac})_3)}{R_1}\right) * (1 - R_2)}{M(\text{H}_2\text{S}) * (R_2 - 1) - R_2 * M(\text{Hacac})} \quad (3.11)$$

TABLE 3.7 – Ratios de réaction et valeurs de k pour plusieurs temps de purge de $\text{In}(\text{acac})_3$.

t_{purge} (s)	R_1	k_1	R_2	k_2	k_1+k_2
1	1,06	0,22	2,58	3,01	3,23
2	1,10	0,36	2,55	2,88	3,24
3	1,13	0,47	2,39	2,65	3,12
10	1,33	1,02	2,34	2,21	3,23
20	1,35	1,07	2,25	2,09	3,16

La somme est supérieure à trois, soit le nombre de ligands initialement lié à l'atome d'indium dans la molécule du précurseur, quel que soit le temps de purge. Ce résultat expérimentalement impossible sous-entend que le cas idéal de désorption de tous les ligands à la fin d'un cycle de dépôt, sans désorption d'autres groupements et sans présence de contaminants ne peut se faire. Le calcul des ratios R_1 et R_2 avec ses hypothèses ne permet donc pas ici de déterminer précisément le nombre de ligands désorbés en fin d'un cycle de dépôt.

Malgré cette constatation, une tendance globale se dégage de nos résultats. L'allongement du temps de purge permettrait à plus de ligands acac protonés (Hacac) d'être relaxés durant la purge de $\text{In}(\text{acac})_3$ (valeur k_1). Leur nombre reste cependant faible (de 0,22 pour $t_{\text{purge}} = 1$ s à 1,07 pour $t_{\text{purge}} = 20$ s) avec moins de 1 ligand désorbé pour certaines molécules. Cela suggère qu'une partie d'entre elles sont seulement physisorbées. Leur désorption est donc possible en plus de celles des ligands Hacac , et nous reviendrons sur ce point ultérieurement. La désorption des ligands est beaucoup plus importante sur la deuxième moitié du cycle (valeur k_2), c'est-à-dire pendant le pulse et la purge de H_2S . Elle est d'autant plus grande que t_{purge} est faible. Celle-ci compense la faible désorption lors de la première moitié du cycle, puisque au final, les 3 ligands semblent désorbés ($k_1 + k_2$) quelque soit le temps de purge. Avec $t_{\text{purge}} = 20$ s, on calcule qu'environ un seul ligand est désorbé pendant la purge de $\text{In}(\text{acac})_3$ alors qu'environ deux le sont pendant la purge de H_2S . Cela ne correspond pas à une couche à la fois stœchiométrique et saturée pour laquelle il y aurait en moyenne 1,5 ligands désorbés après chaque demi-cycle. A titre comparatif, dans le cas de l'étude de Sarkar et al. [243] aux croissances par cycle proches (0,18 Å/cycle à 170 °C) et utilisant des temps de purge de 30 s, 1,2 ligands sont désorbés durant la purge de $\text{In}(\text{acac})_3$ et le reste 1,8 ligands (calculé : 1,84) durant la purge de H_2S , ce qui est cohérent avec la tendance que nous observons pour une augmentation du temps de purge. Nous allons maintenant chercher à déterminer le temps de purge pour lequel $k = 1,5$.

Sur les courbes de la Figure 3.9, on n'observe pas de stabilisation de l'épaisseur lors du temps de purge de $\text{In}(\text{acac})_3$, ce qui suggère une désorption lente et continue d'espèces durant cette étape. D'après les travaux de Genevée [12], l'épaisseur continue même de décroître pour des temps de purge plus long. Une expérience a ainsi été menée dans le réacteur Beneq TFS-200 pour vérifier ce phénomène. La Figure 3.10 présente les variations de l'épaisseur sur un demi-cycle de dépôt de In_2S_3 , soit pendant le temps de pulse et le temps de purge de $\text{In}(\text{acac})_3$ d'une durée de 95 s. On constate une diminution par palier de l'épaisseur avec le temps. Les paliers

s'allongent graduellement.

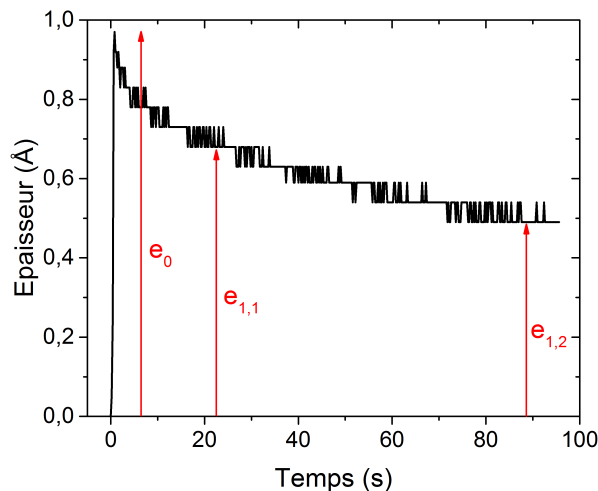


FIGURE 3.10 – Évolution de l'épaisseur au cours d'un demi-cycle de l' In_2S_3 pour un temps de purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ de 95 s.

Par le calcul des ratios de réaction, on peut déterminer le nombre de ligands désorbés lors de cette première étape du cycle après ces 95 s de purge et le comparer à ce qui est obtenu au bout de 20 s (voir Tableau 3.8). Pour cette expérience, 1,13 ligands sont relaxés après 20 s de purge et 2,04 au bout de 95 s. L'épaisseur semble encore décroître au-delà de 95 s mais il est possible qu'un temps de purge trop long soit défavorable au dépôt et nous allons en discuter à présent.

TABLE 3.8 – Ratios de réaction et valeurs de k pour des temps de purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ longs.

$t_{\text{purge}} = 20 \text{ s}$	$t_{\text{purge}} = 95 \text{ s}$
$R_{1,1} = \frac{e_0}{e_{1,1}} = \frac{0,97}{0,7} = 1,38$	$R_{1,2} = \frac{e_0}{e_{1,1}} = \frac{0,97}{0,49} = 1,98$
$k_{1,1} = 1,13$	$k_{1,2} = 2,04$

Pour rappel, ici, nous n'avons considéré qu'une désorption des ligands du précurseur d' $\text{In}(\text{acac})_3$ qu'on a supposé chimisorbé et stable. Néanmoins, comme il a déjà été montré dans l'étude de Genevée [12], deux hypothèses peuvent être émises :

1. L' $\text{In}(\text{acac})_3$ est faiblement lié à la surface, c'est-à-dire que les molécules sont d'abord physisorbées. Or comme la liaison physique de type Van der Waals est faible et comme toutes les molécules ne finissent pas chimisorbées, une partie se désorbe. Ce phénomène est généralement rapide car l'énergie de physisorption ne peut permettre que des temps de résidence de l'ordre de la "ms" voire de la "ns" selon la température.



2. Le précurseur d' $\text{In}(\text{acac})_3$ est chimisorbé et les sous-produits de réaction, les ligands protonés (Hacac) se désorbent. Si la cinétique de réaction entre les

groupements thiol de surface et les groupements acac est faible alors cela expliquerait la lenteur du phénomène de désorption.

Pour obtenir un dépôt d' In_2S_3 stœchiométrique et saturé, on rappelle qu'il faut $k = 1,5$ en moyenne, c'est-à-dire une désorption de la moitié des ligands lors de chaque purge. Si on considère cette valeur comme étant maximale, on peut supposer qu'un autre type de désorption ait lieu. En l'occurrence, on suggère la désorption de molécules réactives physisorbées, comme déjà évoquée. Le phénomène de physisorption étant court, la désorption se déroulerait pendant la durée du pulse ou au tout début de la purge. Elle pourrait aussi perdurer durant la purge si on estime que le fort encombrement stérique des ligands acac accompagné d'une grande proximité des molécules d' $\text{In}(\text{acac})_3$ ralentisse cette désorption. En la prenant en compte et à l'aide de l'équation du ratio de réaction R_1 , on peut estimer le nombre de molécules d' $\text{In}(\text{acac})_3$ relaxées :

$$R_1 = \frac{M(\text{In}(\text{acac})_3)}{M(\text{In}(\text{acac})_3) - 1,5 \times M(\text{Hacac}) - x \times M(\text{In}(\text{acac})_3)} = 1,98 \quad (3.13)$$

$$x = 0,13 \quad (3.14)$$

Donc dans l'hypothèse d'un maximum de 1,5 ligands relaxés en moyenne par espèce adsorbée en surface, 13 % de ces espèces physisorbées seraient dans le même temps relaxées durant une purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ d'une durée de 95 s. Il est préférable de minimiser ce type de désorption ainsi un temps de purge long ne semble pas bénéfique. Pour respecter l'hypothèse idéale pour laquelle 1,5 ligands seraient relaxés durant le temps de purge d' $\text{In}(\text{acac})_3$, un temps de purge d'environ 40 s serait nécessaire d'après la Figure 3.10.

Pour résumer, nous avons mis en évidence une désorption lente et continue d'espèces durant la purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$. Nous supposons qu'ils s'agissent de groupements Hacac, sous-produits de réaction entre l' $\text{In}(\text{acac})_3$ et les groupements thiol en surface, ou des molécules d' $\text{In}(\text{acac})_3$ simplement physisorbées. La durée de la purge influence ainsi l'épaisseur déposée durant le demi-cycle pulse/purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ mais aussi le GPC final. D'après ces résultats, un temps de purge compris entre 3 et 10 s serait nécessaire pour permettre la réalisation de réactions auto-limitantes, caractérisées par un GPC plus faible que ceux obtenus pour des temps de purge courts ($t_{\text{purge}} < 3$ s). Cela corrobore les résultats de synthèse sans QCM, suite auxquels un temps de purge de 6 s a été choisi. D'après les calculs des ratios, la faible désorption de groupements Hacac durant la purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ suggérée pour les temps de purge courts est compensée par une forte désorption durant le demi-cycle pulse/purge de l' H_2S . Atteindre le cas idéal de la synthèse d'une couche saturée et stœchiométrique avec 1,5 ligands désorbés à la fin de la purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$, semble, d'après nos calculs, nécessiter au moins 40 s de purge. Ce temps ne sera pas choisi car il est trop long et rien ne certifie qu'aucune désorption de molécules réactives n'ait lieu.

3.2.5.2.4 Cas expérimental : étude de l'influence de la température de croissance

La Figure 3.11 présente les variations de l'épaisseur sur un cycle ALD lors de la croissance de l' In_2S_3 pour $T_{dep} = 160\text{ °C}$ et $T_{dep} = 180\text{ °C}$. Le gain d'épaisseur en fin de cycle (GPC) est supérieur pour une $T_{dep} = 160\text{ °C}$ (voir Tableau 3.9), ce qui corrobore les résultats obtenus lors des dépôts sans QCM (voir Partie 3.2.5.1) bien que les valeurs soient différentes, pour les mêmes raisons précédemment expliquées.

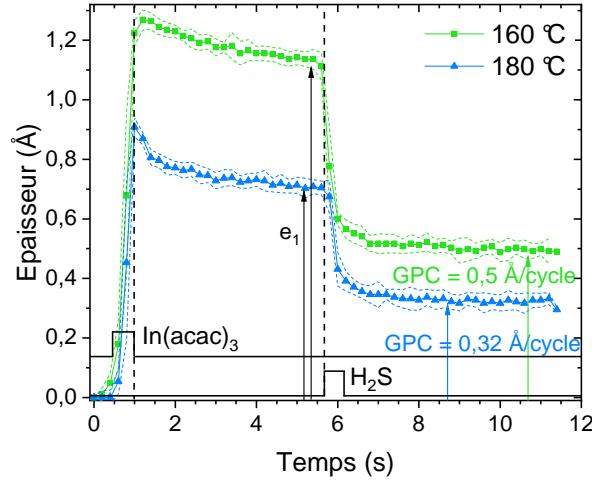


FIGURE 3.11 – Comparaison des mécanismes de croissance lors d'un cycle de l' In_2S_3 entre un dépôt à $T_{dep} = 160\text{ °C}$ et un dépôt à $T_{dep} = 180\text{ °C}$ avec le programme de synthèse $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/5/0,5/5\text{ s}$. Les deux courbes correspondent à une moyenne sur dix cycles.

Une tendance similaire de la variation du GPC entre ces deux températures a été constatée par Genèvee [12] et Sterner et al. [268] au contraire de Naghavi et al. [265]. Donsanti [166] et Bugot [11] ont trouvé des valeurs de GPC proches pour ces deux températures, suggérant qu'elles sont incluses dans la fenêtre ALD.

TABLE 3.9 – Comparaison des gains d'épaisseur lors d'un cycle de l' In_2S_3 entre un dépôt à $T_{dep} = 160\text{ °C}$ et un dépôt à $T_{dep} = 180\text{ °C}$ avec le programme de synthèse $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/5/0,5/5\text{ s}$. e_1 est l'épaisseur obtenue en fin de purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$. e_f est l'épaisseur obtenue en fin de purge de l' H_2S .

	$T_{dep} = 160\text{ °C}$	$T_{dep} = 180\text{ °C}$
e_1 (Å)	$1,03 \pm 0,03$	$0,74 \pm 0,03$
e_f (Å), GPC (Å/cycle)	$0,50 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,03$

D'après la Figure 3.11, on constate aussi une supériorité du gain de l'épaisseur lors du demi-cycle pulse/purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ pour une $T_{dep} = 160\text{ °C}$. Genèvee [12] a montré que l'état de saturation est atteint plus rapidement à $T_{dep} = 160\text{ °C}$ comparé à des températures plus élevées, ce qui pourrait expliquer en partie notre résultat. Cependant d'après l'optimisation du programme de synthèse pour $T_{dep} = 180\text{ °C}$, un pulse de 0,25 s de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ suffit pour atteindre la saturation, ainsi la différence de valeur de GPC doit avoir une autre raison. La diminution du GPC avec l'augmentation de la température peut être liée à la réduction du nombre de sites réactionnels (groupements thiol (-SH)) en surface, par la formation de pont entre

deux groupements générant une désorption d' H_2S et produisant des sites se terminant par un atome de soufre seul (voir Figure 3.12) comme suggéré pour le dépôt d' In_2S_3 avec de l' $\text{In}(\text{amd})_3$ [266] mais aussi dans le cas du dépôt de GaS_x [172]. Une surface recouverte par une concentration plus importante en sites réactionnels de type thiol serait plus favorable à la désorption de groupements Hacac par réaction avec l' $\text{In}(\text{acac})_3$ lors de son pulse. Le nombre de ligands désorbés après le demi-cycle pulse/purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ peut être calculé via :

$$R_s = \frac{M(\text{InS}_{1,5})}{M(\text{In}(\text{acac})_3) - k \times M(\text{acac})} = e_f/e_1 \quad (3.15)$$

Pour $T_{dep} = 160\text{ }^\circ\text{C}$, on estime à 0,8 le nombre de ligands désorbé et pour $T_{dep} = 180\text{ }^\circ\text{C}$ à 0,4, ce qui va dans le sens de notre hypothèse. Ainsi la diminution du GPC de 36 % de sa valeur entre les températures de dépôts $160\text{ }^\circ\text{C}$ et $180\text{ }^\circ\text{C}$ est supposée liée à une réduction du nombre de sites réactionnels.

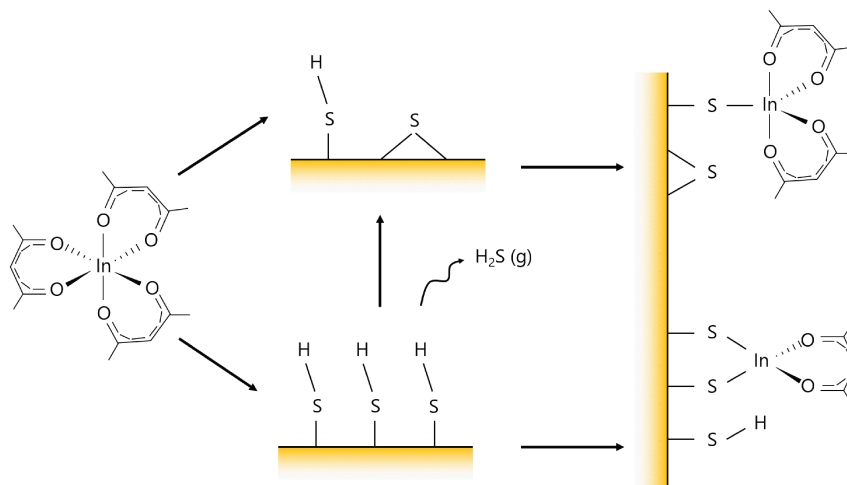


FIGURE 3.12 – Représentation des états de surface possibles : sites réactionnels adjacents SH/S ou seulement de type SH , et réaction idéale avec l' $\text{In}(\text{acac})_3$.

3.2.5.2.5 Cas expérimental : étude de l'état de saturation

Dans cette étude, nous nous intéressons à la saturation des couches du dépôt après le pulse de l' $\text{In}(\text{acac})_3$. Plusieurs facteurs peuvent influencer cette saturation dont la quantité de précurseur transportée et leur effet stérique. Comme discuté dans le paragraphe précédent et d'après l'optimisation du programme de synthèse, la saturation semble être atteinte après un pulse court d' $\text{In}(\text{acac})_3$ (0,25 s). Ainsi, à $T_{dep} = 180\text{ }^\circ\text{C}$, lors de chaque pulse, la quantité de précurseur transportée semble suffisante pour saturer la couche supérieure du dépôt. Cependant, nous avons aussi vu en étudiant l'influence du temps de purge sur la croissance qu'une désorption lente d'espèces dont des groupements Hacac a lieu tout au long du temps de purge. Les ligands acac sont connus pour être encombrants, ils bloquent certains sites réactionnels proches de celui sur lequel le complexe d'indium s'adsorbe, comme dans le cas du $\text{Cr}(\text{acac})_3$ adsorbé sur du SiO_2 poreux [276] ou de l' $\text{Ir}(\text{acac})_3$ adsorbé sur du SiO_2 , de l' Al_2O_3 ou un mix $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [277]. L'encombrement d'un ligand acac est estimé à une aire $4,5\text{ \AA}^2$ [277] alors que celui d'une molécule d' $\text{In}(\text{acac})_2$ adsorbée à

un disque de diamètre 8,7 Å [12]. La désorption de ces ligands peut ainsi permettre de libérer des sites réactionnels et améliorer la saturation de la surface en groupements $\text{In}(\text{acac})_x$.

Afin de vérifier si comme supposé, l'état de saturation peut être amélioré, nous avons répété plusieurs pulses d' $\text{In}(\text{acac})_3$ à suivre dans le même cycle ALD avec le programme de synthèse suivant : $y \times ([\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2)/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = y \times ([0,5/0,5]/5)/0,5/5$ s avec $y = 1, 2$ ou 3. Les trois dépôts ont été effectués sur un substrat de 10 nm d' Al_2O_3 . Seulement 200 cycles ont été répétés, ce qui n'a pas été suffisant pour atteindre la croissance maximale de l' In_2S_3 sur de l' Al_2O_3 ($\text{GPC} = 0,32$ Å/cycle) (voir Partie 3.2.5.2.2). Cependant, la croissance des trois dépôts est comparée dans le même intervalle de cycles (entre les 180^{ème} et 190^{ème} cycles) dans les trois cas.

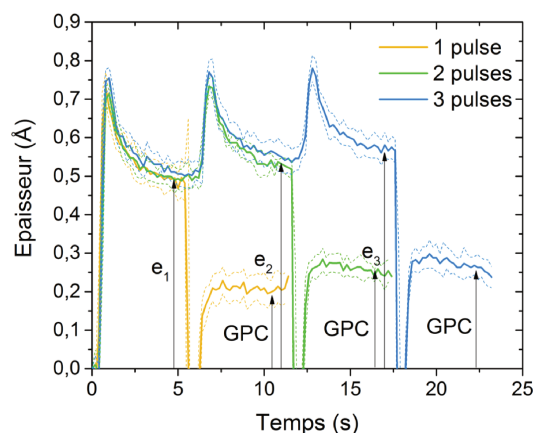


FIGURE 3.13 – Évolution de l'épaisseur lors d'un cycle de l' In_2S_3 contenant un ou plusieurs pulses consécutifs d' $\text{In}(\text{acac})_3$ pour $T_{\text{dep}} = 180$ °C et avec le programme de synthèse $y \times ([\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2)/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = y \times ([0,5/0,5]/5)/0,5/5$ s avec $y = 1, 2$ ou 3. Les trois courbes correspondent à une moyenne sur dix cycles. Les pics visibles lors des pulses d' H_2S sont supposés être liés à une instabilité de la QCM [278].

D'après la Figure 3.13, la répétition du pulse d' $\text{In}(\text{acac})_3$ permet un léger accroissement de l'épaisseur déposée par cycle donc d'une amélioration de la saturation des couches supérieures du dépôt (voir valeurs dans le Tableau 3.10). On constate pour deux pulses, un gain d'épaisseur de 7 % lors du 2^{ème} pulse, et pour trois pulses, un gain d'épaisseur de 8 % lors du 2^{ème} pulse puis de 4 % lors du 3^{ème} pulse. Le GPC est aussi impacté puisqu'il croît avec l'augmentation du nombre de pulse d' $\text{In}(\text{acac})_3$ par cycle, en passant de 0,21 Å/cycle pour 1 pulse, à 0,25 Å/cycle pour 2 pulses et à 0,26 Å/cycle pour 3 pulses, soit une augmentation d'environ 25 % entre 1 et 3 pulses. Sarkar et al. [243] ont aussi démontré qu'augmenter le nombre de pulses d' $\text{In}(\text{acac})_3$ par cycle permet d'améliorer la saturation de surface et d'accroître le GPC (de 0,2 Å/cycle pour 1 pulse à 0,35 Å/cycle pour 4 pulses (palier atteint pour 4 pulses)). Le gain supérieur du GPC qu'ils obtiennent peut être dû aux longues purges utilisées (30 s) durant lesquelles de nombreux groupements (Hacac mais aussi $\text{In}(\text{acac})_x$) se désorbent et ainsi libèrent des sites réactionnels. On peut supposer que la même expérience reproduite avec un programme de synthèse ayant un temps de purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ plus grand, ait permis un accroissement plus important du GPC.

TABLE 3.10 – Évolution de l'épaisseur lors d'un cycle de l' In_2S_3 contenant un ou plusieurs pulses d' $\text{In}(\text{acac})_3$ pour $T_{dep} = 180$ °C et avec le programme de synthèse $y \times ([\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2)/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = y \times ([0,5/0,5]/5)/0,5/5$ s avec $y = 1, 2$ ou 3 . e_x correspond au gain d'épaisseur après le pulse d' $\text{In}(\text{acac})_3$ numéro x .

Nombre de pulses	1	2	3
e_1 (Å)	$0,49 \pm 0,04$	$0,50 \pm 0,03$	$0,51 \pm 0,03$
e_2 (Å)		$0,53 \pm 0,02$	$0,55 \pm 0,03$
e_3 (Å)			$0,57 \pm 0,03$
GPC (Å/cycle)	$0,21 \pm 0,04$	$0,25 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,03$

L'amélioration de la saturation du dépôt a ici un coût temporel très élevé. Le temps de cycle est multiplié par deux avec le programme utilisé dans cette étude. Malgré l'augmentation du GPC, la répétition du nombre de pulses de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ ne sera donc pas utilisée lors du dépôt des couches tampons.

3.2.5.3 Synthèse avec un programme aux temps de purge longs

En prévision de la réalisation de couche tampon pour les cellules de type CIGS, nous avons cherché à montrer l'influence du nombre de cycles sur l'épaisseur des films d' In_2S_3 . Pour rappel, d'après nos travaux sans utilisation de la QCM, le programme de synthèse optimisé pour $T_{dep} = 180$ °C est : $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/6/0,2/0,4$ s (voir Partie 3.2.5.1). L'utilisation de la QCM a cependant mis en évidence la nécessité de définir un temps de purge pour l' H_2S d'au moins 2,5 s pour stabiliser l'épaisseur et s'assurer de réactions de surface auto-limitantes, ainsi le programme de synthèse optimisé est devenu : $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/6/0,2/2,5$ s. Pour réaliser nos couches tampons, un temps de purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ supérieure (14 s) a néanmoins été choisi car la possibilité de le réduire à 6 s n'était pas parfaitement comprise lors de la définition de notre programme. De plus, par précaution, pour s'assurer d'obtenir un dépôt homogène, nous avons sélectionné un temps de pulse de l' H_2S de 0,5 s. Pour conclure, le programme utilisé pour la réalisation de nos couches tampons est le suivant : $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/14/0,5/2,5$ s.

La Figure 3.14(a) montre une dépendance non linéaire de notre programme de synthèse avec le nombre de cycles sur la plage étudiée. Un changement de pente s'observe vers [1100 ; 1200] cycles. Le GPC passe de 0,16 Å/cycle pour un faible nombre de cycles à 0,22 Å/cycle pour 1500 cycles (voir Figure 3.14(b)) et peut encore s'accroître. Bugot a constaté une tendance similaire lors de la croissance de l' $\text{In}_2(\text{S},\text{O})_3$ (nombre de cycles In_2O_3 : 9,1 %) par PEALD, avec un changement de GPC vers 1500 cycles [11], ce qui laisse penser que ce phénomène est propre à la croissance de l' In_2S_3 . Il intervient ici pour un nombre de cycles trop important pour être relié au phénomène de nucléation (voir Partie 3.2.5.2.2). Pour caractériser ce dernier, il faudrait effectuer des dépôts de moins de 300 cycles. Il est plus probable que ce phénomène soit lié à une modification du mode de croissance. Pour s'en assurer, nous avons eu recours à de l'imagerie microstructurale au Microscope Électronique à Balayage (MEB), présentée ultérieurement (voir Partie 3.2.5.4.1).

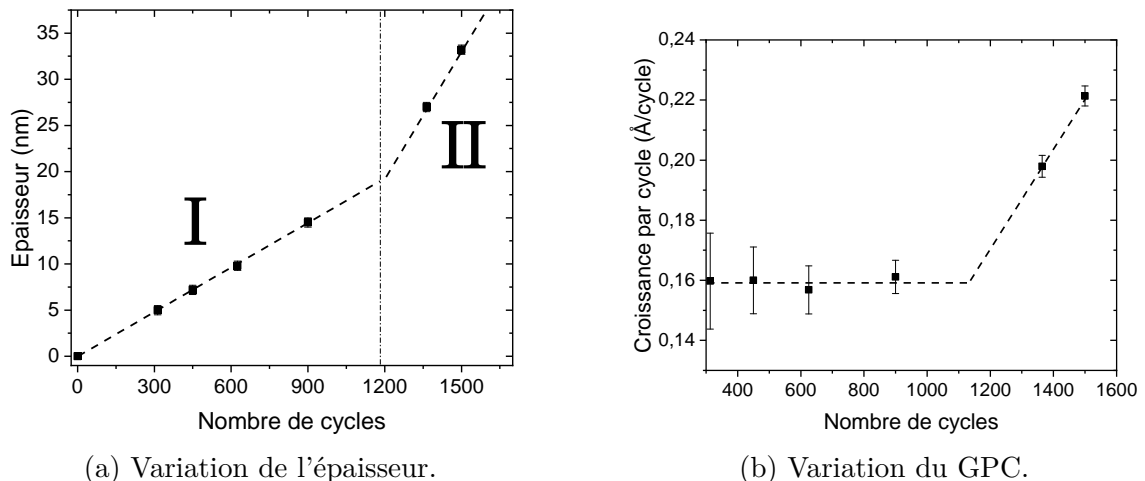


FIGURE 3.14 – Variation de l'épaisseur (a) et de la croissance par cycle (b) en fonction du nombre de cycles pour le programme de synthèse $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/14/0,5/2,5$ s et pour $T_{dep} = 180$ °C, sur un substrat boro. Les lignes en pointillée sont des guides pour les yeux.

3.2.5.4 Caractérisations

Dans cette partie, la morphologie, la composition, les propriétés structurales, électriques et optiques de couches d' In_2S_3 sont présentées.

3.2.5.4.1 Morphologie

Nous avons comparé au MEB, l'état de surface de deux couches minces d' In_3S_3 synthétisées avec le programme $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/14/0,5/2,5$ s à $T_{dep} = 180$ °C. Comme nous cherchions à mettre en évidence la différence du mode de croissance démontrée dans le paragraphe précédent (voir Partie 3.2.5.3), la première couche a été réalisée avec 900 cycles du programme de dépôt (Régime I, voir Figure 3.15(a)) et la seconde avec 1500 cycles (Régime II, voir Figure 3.15(b)). Les photos mettent en évidence une différence de la morphologie de surface. Le film d'épaisseur équivalente à 1500 cycles présente un caractère cristallin plus marqué que le film d'épaisseur équivalente à 900 cycles. Les cristallites semblent cependant avoir la même taille sur les deux images : [20 ; 45] nm de diamètre pour la majorité. La croissance semble plus rapide sur une surface au caractère cristallin marqué, celle-ci passerait d'une croissance de type Volmer-Weber (tridimensionnelle en îlots) à une croissance de type Frank-der-Merwe (bidimensionnelle) ou Stranski-Krastanov.

Une micrographie d'un échantillon plus épais (programme court : $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/1/0,5/1$ s) permet de montrer qu'après la conversion cristalline totale de la surface, les grains coalescent et donc grossissent (diamètre compris dans l'intervalle [35 ; 80] nm pour la majorité) (voir Figure 3.16).

3.2.5.4.2 Composition

Des mesures MEB-EDS ont été effectuées sur trois échantillons d'épaisseur [25 ; 35] nm dont la croissance a été réalisée à $T_{dep} = 180$ °C, avec un programme de synthèse court, c'est-à-dire ayant un temps de purge pour l' $\text{In}(\text{acac})_3$ inférieur à

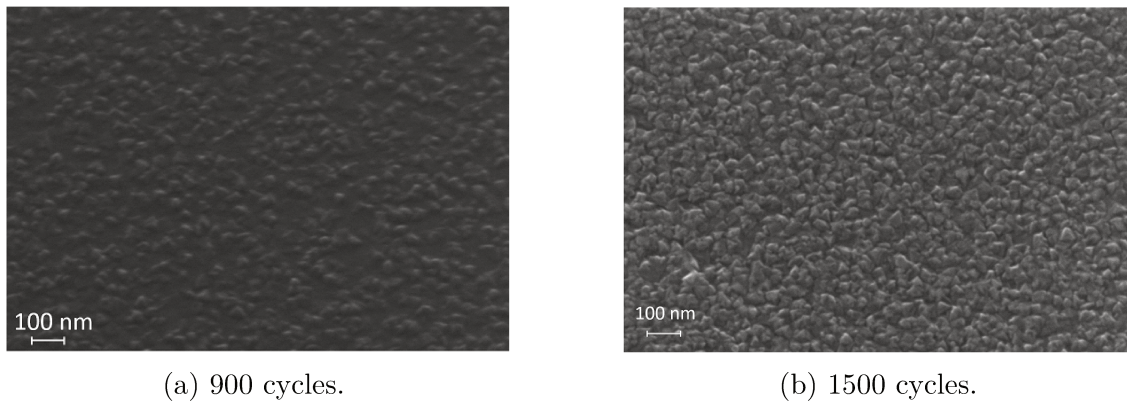


FIGURE 3.15 – Images MEB de la surface d'un film d' In_2S_3 déposé avec le programme de synthèse $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/14/0,5/2,5$ s à $T_{dep} = 180$ °C, (a) répété 900 fois; (b) répété 1500 fois. Échantillons tiltés à 30° .

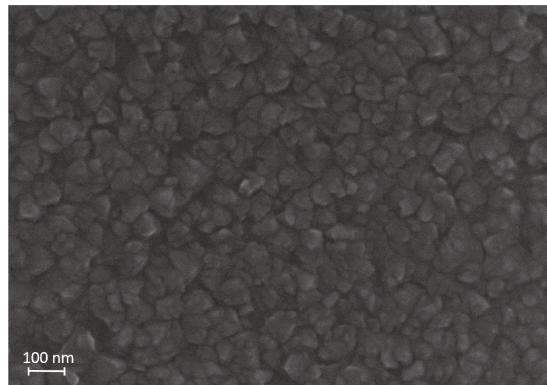


FIGURE 3.16 – Image MEB de la surface d'un film d' In_2S_3 d'environ 60 nm d'épaisseur (2000 cycles) déposé avec le programme de synthèse $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/1/0,5/1$ s à $T_{dep} = 180$ °C.

6 s. Pour ces trois mesures, nous avons déterminé un taux en indium (soit $\% \text{In} / (\% \text{In} + \% \text{S})$) approximativement égal à 0,4, ce qui correspond à la stoechiométrie du matériau In_2S_3 .

3.2.5.4.3 Propriétés structurales

La Figure 3.17 permet de visualiser le diffractogramme de rayons X d'une couche mince d' In_2S_3 d'environ 60 nm (2000 cycles) dont la croissance a été effectuée à 180 °C avec un programme de synthèse court ($[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/1/0,5/1$ s). Deux mesures ont été effectuées, la première a été enregistrée en configuration Bragg-Brentano ("XRD") et la seconde, en incidence rasante ("GIXRD").

Sur ces deux diffractogrammes expérimentaux, les pics de diffraction correspondent à ceux du diffractogramme de référence indiquant que nous sommes en présence de la phase $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, de structure cristalline tétragonale centrée. Cependant, certains pics caractéristiques de cette structure ne se retrouvent que sur un des deux diffractogrammes et ils n'ont pas tous les mêmes intensités relatives. Cela met en évidence la différence d'orientation des plans cristallins par rapport à la surface du film. En effet, les plans atomiques diffractant avec la mesure "XRD" ((1 0

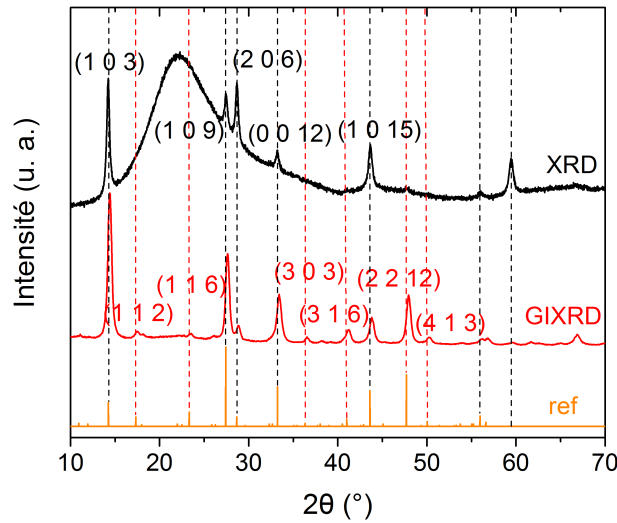


FIGURE 3.17 – Diffractogrammes de rayons X pour une couche mince d' In_2S_3 déposée à $T_{dep} = 180^\circ\text{C}$ avec le programme $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/1/0,5/1$ s. "XRD" correspond à une mesure en configuration Bragg-Brentano et "GIXRD" correspond à une mesure en incidence rasante. La référence correspond à ICDD 00-025-0390 ($d = 4,61 \text{ g/cm}^3$).

3), (1 0 9), (2 0 6), (0 0 12), (1 0 15) et celui non identifié, positionné à environ 59°) ont une croissance parallèle à la surface du film au contraire de ceux ne diffractant qu'avec la mesure "GIXRD" ((1 1 2), (1 1 6), (3 0 3), (3 1 6), (2 2 12) et (4 1 3)). On note également la présence d'un large pic aux alentours de 22° provenant du substrat boro. En effet, le verre n'est pas parfaitement amorphe mais présente un caractère nanocristallin, ce qui conduit à la génération d'un pic de diffraction large et peu intense. Ce pic est d'autant plus intense que les rayons X pénètrent profondément dans le substrat, ce qui explique qu'il soit davantage visible par la mesure "XRD". Ce film d' In_2S_3 a une densité de $4,75 \text{ g/cm}^3$ d'après des mesures par XRR. Celle-ci est supérieure à la densité indiquée dans la référence ($4,61 \text{ g/cm}^3$), ce qui caractérise typiquement un film déposé par ALD.

TABLE 3.11 – Positions et aires des pics de diffraction, intensité relative des pics sur le diffractogramme de référence (I_{ref}), pourcentage en volume des cristallites dont les plans atomiques considérés sont parallèles à la surface du substrat et distances interréticulaires entre plans atomiques (d_{hkl}) pour un diffractogramme d'un film d' In_2S_3 .

2θ ($^\circ$)	Plan hkl	I_{ref}	Aire pic	Volume (%)	d_{hkl} (\AA)
14,24	1 0 3	30	2204	63	6,22
27,46	1 0 9	100	682	6	3,25
33,23	0 0 12	50	395	7	2,7
43,61	1 0 15	45	1273	24	2,07

Le Tableau 3.11 répertorie les principaux pics de premier ordre du diffracto-

gramme de la mesure "XRD". Le pic correspondant au plan (2 0 6) est omis car il correspond au pic de deuxième ordre de l'orientation selon le plan (1 0 3). En calculant le rapport entre l'intensité de diffraction expérimentale de ces pics (égale à l'aire du pic) et l'intensité relative des pics du diffractogramme de référence, nous avons pu déterminer le pourcentage en volume des cristallites dont les plans atomiques considérés sont parallèles à la surface. La majorité (63 %) des cristallites dont les plans atomiques sont parallèles à la surface sont orientés selon la direction [1 0 3] ainsi il s'agit d'une orientation préférentielle pour notre couche d' In_2S_3 . A partir de ces données, il est possible de déterminer l'épaisseur d'une couche atomique d' In_2S_3 . On la calcule en réalisant une moyenne pondérée entre les distances interréticulaires de tous les plans orientés parallèlement à la surface. On considérera, à la place de d_{103} , la distance interréticulaire du plan (2 0 6), avec $d_{206} = 0,5 * d_{103}$ puisqu'il s'agit d'un plan cristallographique de la même famille et de distance interréticulaire plus courte. L'épaisseur moyenne calculée est égale à 2,84 Å, ce qui est légèrement inférieure à la valeur trouvée par Genevée [12]. En considérant le GPC égale à 0,30 Å/cycle (60 nm pour 2000 cycles ALD) pour cet échantillon, on en déduit que l'équivalent d'environ 11 % d'une couche atomique est déposée lors de chaque cycle. Dix cycles sont alors nécessaires pour déposer l'équivalent d'une couche atomique d' In_2S_3 . Dans des conditions de croissance différentes, Genevée a calculé qu'une fraction de couche atomique légèrement supérieure, variant entre un huitième et un neuvième, était déposée par cycle. Il a aussi montré que l'encombrement stérique des ligands acétylacétonate n'explique que partiellement la faible croissance par cycle comparée à l'épaisseur d'une couche atomique en calculant un recouvrement surfacique maximale de 30 % [12].

3.2.5.4.4 Propriétés électriques

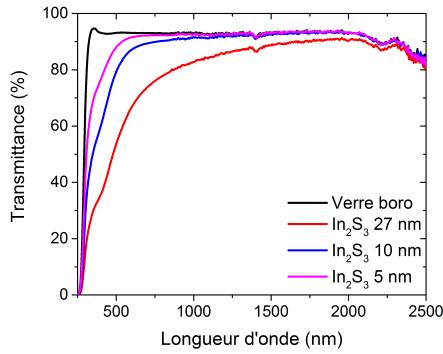
Tous les films d' In_2S_3 synthétisés par ALD au cours de cette étude présentent un caractère fortement isolant avec une résistance carrée supérieure ou égale $10^9 \Omega/\text{sq}$, la limite supérieure de mesure de notre équipement de mesure 4 pointes. Des mesures par effet Hall n'ont ainsi pas pu être effectuées.

3.2.5.4.5 Propriétés optiques

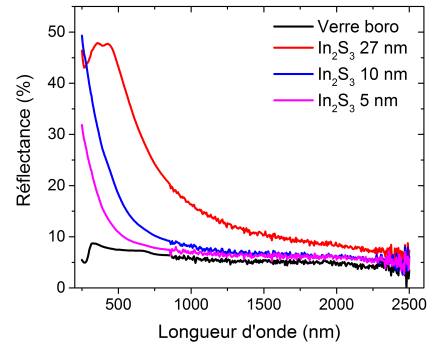
L'influence de l'épaisseur, de la durée du programme ("court" ou "long"), de la température et de la morphologie de surface sur les propriétés optiques des couches minces d' In_2S_3 a été étudiée.

Les Figures 3.18(a-d) présentent l'influence de l'épaisseur sur la transmittance (a), la réflectance (b) et le gap considéré direct (c) ou indirect (d) de couches minces d' In_2S_3 respectivement de 5, 10 et 27 nm dont la croissance a été effectuée à $T_{dep} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ et avec le programme $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/14/0,5/2,5 \text{ s}$. L'augmentation de l'épaisseur entraîne une diminution de la transmittance et, en parallèle, une augmentation de la réflectance sur l'ensemble du spectre étudié mais principalement pour les faibles longueurs d'onde [$\lambda < 1000 \text{ nm}$] (voir Figure 3.18(a)(b)). On peut observer que le substrat est transparent ($1-T-R = 0$) pour des longueurs d'onde supérieures à 325 nm (énergie des photons $< 3,8 \text{ eV}$). Pour une épaisseur ultrafine de l' In_2S_3 égale à 5 nm, la transmittance et la réflectance diffèrent seulement des

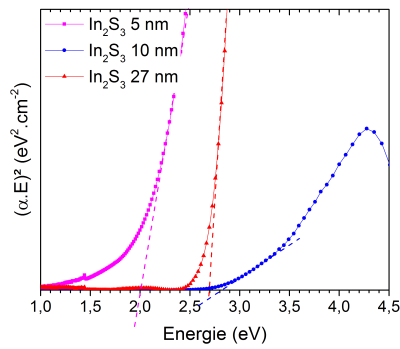
mesures du substrat de verre boro dans l'intervalle spectral [250 ; 700] nm.



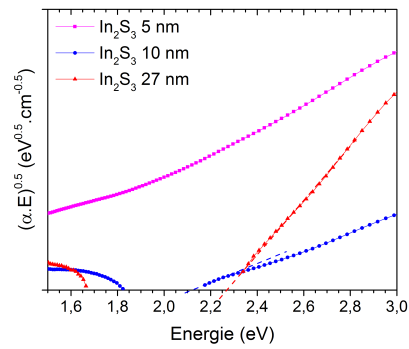
(a) Variation de la transmittance (T).



(b) Variation de la réflectance (R).



(c) Représentation et ajustement linéaire de $(\alpha.E)^2 = f(E)$.



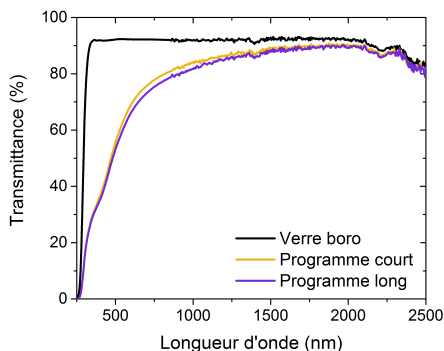
(d) Représentation et ajustement linéaire de $(\alpha.E)^{0,5} = f(E)$.

FIGURE 3.18 – Influence de l'épaisseur sur les propriétés optiques (T, R et gap) de couches minces d' In_2S_3 pour une croissance à $T_{dep} = 180$ °C avec le programme $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/14/0,5/2,5$ s.

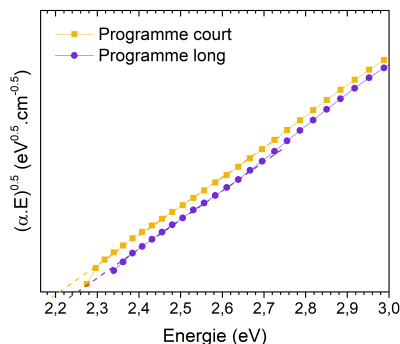
D'après le formalisme de Tauc, décrit en Annexe A, le gap des couches minces d' In_2S_3 peut être déterminé à partir du calcul du coefficient d'absorption et des courbes de l'évolution de $(\alpha.E)^2$ (gap direct) ou $(\alpha.E)^{0,5}$ (gap indirect) en fonction de l'énergie. On trouve, par régression linéaire des points faisant partie de la dernière partie linéaire des courbes avant leur stabilisation, les valeurs de gap notées dans le Tableau 3.12. La faible épaisseur des couches ($e < 100$ nm) incite à considérer une erreur importante, estimée proche de 0,1 eV. Les valeurs trouvées en considérant le gap indirect sont les plus faibles, ce qui suggère que les transitions énergétiques les plus favorables sont de type indirecte dans ces couches minces d' In_2S_3 . On constate une valeur de gap, dans le cas d'une épaisseur ≥ 10 nm, proche de celles trouvées par Bugot et Sterner et al. (2,1-2,3 eV [11][268]), c'est-à-dire inférieure à la valeur du gap du CdS (2,4 eV). Ce résultat joue en la défaveur de l' In_2S_3 en tant que couche tampon alternative au CdS mais le caractère indirecte de son gap constitue un avantage car la probabilité d'absorption d'un photon est nettement plus faible qu'avec un gap direct, comme celui du CdS. Dans le cas d'une épaisseur d' In_2S_3 de 5 nm, seul un gap direct a pu être déterminé à partir de la régression linéaire sur la courbe $(\alpha.E)^2$ (voir Figure 3.18(d)). Il vaut approximativement 2 eV, soit l'équivalent du gap d'un monocristal d' In_2S_3 .

TABLE 3.12 – Influence de l'épaisseur sur le gap (direct ou indirect) de couches minces d' In_2S_3 pour une croissance à $T_{dep} = 180$ °C avec le programme $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/14/0,5/2,5$ s.

Épaisseur (nm)	Gap direct (eV)	Gap indirect (eV)
5	$2 \pm 0,05$	
10	$2,80 \pm 0,05$	$2,15 \pm 0,05$
27	$2,7 \pm 0,05$	$2,25 \pm 0,05$



(a) Influence sur la transmittance.



(b) Influence sur le gap considéré comme indirect.

FIGURE 3.19 – Influence de la durée du programme sur les propriétés optiques (T et gap) de couches minces d' In_2S_3 d'épaisseur 26 ± 1 nm et pour une croissance à $T_{dep} = 180$ °C. Programme court : $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/1]/1/0,2/1$ s ; Programme long $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/14/0,5/2,5$ s.

Les Figures 3.19(a)(b) comparent la transmittance et le gap (considéré comme indirect) pour deux couches minces d' In_2S_3 , d'environ 26 ± 1 nm d'épaisseur, dont le programme de croissance à $T_{dep} = 180$ °C était soit court $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/1]/1/0,2/1$ s) ou soit long ($[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/14/0,5/2,5$ s). On constate une superposition des courbes de transmittance et une égalité des gaps [2,2 ; 2,3] eV. Ainsi, l'incorporation de contaminants dans le film, supposée avec le programme "court" car liées aux réactions incomplètes du mode de croissance de type CVD (voir Partie 3.2.5.1), est soit nulle, ou soit, n'a pas d'impact sur les propriétés optiques.

Les Figures 3.20(a)(b) comparent la transmittance et le gap (considéré comme indirect) pour deux couches minces d' In_2S_3 , d'environ 27 ± 2 nm d'épaisseur, dont la température de dépôt était soit 160 °C, soit 180 °C. Les programmes diffèrent légèrement mais comme on l'a vu précédemment cela n'influence pas de manière notable les propriétés optiques. Les courbes de transmittance sont superposées sur l'ensemble du spectre étudié et les gaps sont similaires, avec une valeur aussi comprise dans l'intervalle [2,2 ; 2,3] eV. Ce résultat corrobore les travaux de Bugot [11] pour qui le gap n'est pas modifié par l'augmentation de la température de croissance de 160 °C à 180 °C. Pour de plus hautes températures, une baisse du gap a été constatée et une relation avec l'état structural des couches minces d' In_2S_3 est suggérée [11].

Dans notre étude, nous avons voulu savoir si la modification de la morphologie de

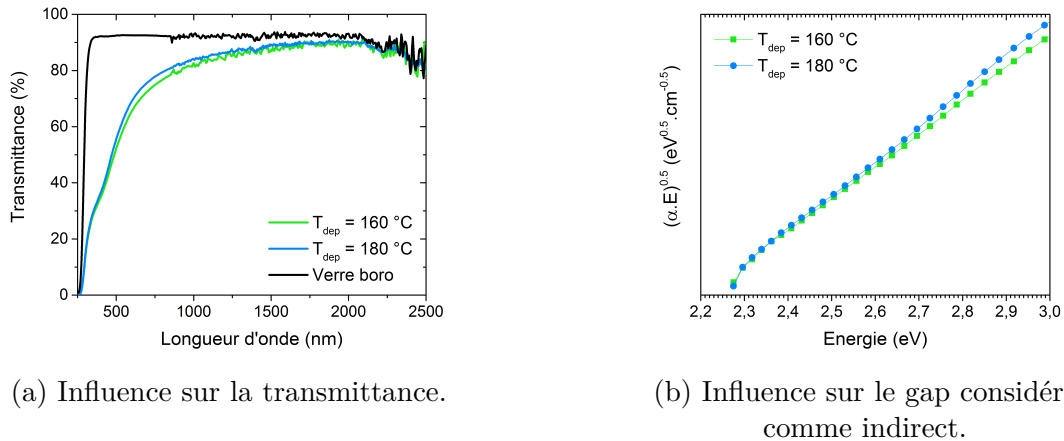


FIGURE 3.20 – Influence de la température de dépôt sur les propriétés optiques (T et gap) de couches minces d' In_2S_3 d'épaisseur 27 ± 2 nm, utilisant un programme de synthèse court ($[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/2]/1/0,5/1$ s pour $T_{\text{dep}} = 160$ °C et $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/1]/1/0,2/1$ s pour $T_{\text{dep}} = 180$ °C), pour $T_{\text{dep}} = \{160; 180\}$ °C.

surface seule pouvait influencer le gap. D'après nos travaux utilisant le programme long de dépôt d' In_2S_3 (voir Figures 3.18(a)(b)), l'augmentation de l'épaisseur de 10 à 27 nm n'a pas une incidence très marquée sur la valeur de gap alors que la morphologie de surface passe d'un état semi-amorphe à un état plus cristallin (voir Partie 3.2.5.4.1). Pour compléter ces données, des mesures spectroscopiques ont été réalisées sur un film de 60 nm d'épaisseur (voir Figures 3.21(a)(b), dont la croissance a été réalisée à $T_{\text{dep}} = 180$ °C, et dont l'état de surface a été visualisé par MEB (voir Figure 3.16). Il présente un aspect cristallin et est composé de grains d'un diamètre plus important que ceux observés en surface des films d'épaisseurs inférieures à 30 nm. Comme attendue, la transmittance de ce film est plus faible sur tout le spectre par rapport aux films plus fins, mais le gap reste proche de 2,25 eV, la valeur trouvée pour un film de 27 nm d'épaisseur. L'accroissement de la taille des grains était pourtant supposé induire un rapprochement des propriétés avec celles du monocristal d' In_2S_3 , c'est-à-dire, entraîner une diminution du gap. Pour conclure, notons que la modification de l'état morphologique seule (état cristallin, taille des grains) ne semble pas suffisamment impactante pour modifier la valeur du gap. Un changement d'état structural important [11] ou l'incorporation d'éléments étrangers [247] sont par contre des facteurs permettant une variation significative du gap.

3.2.6 Conclusion

Cette première partie est consacrée à l'étude du dépôt d' In_2S_3 avec le réacteur Beneq TFS-200. L'intérêt de ce matériau binaire dans notre étude est double. Premièrement, il peut être utilisé en tant que couche tampon dans l'empilement de cellules de type CIGS. Deuxièmement, la maîtrise de son dépôt est essentiel en prévision de la synthèse du ternaire CIS par ALD.

Déposé pour la première fois dans le réacteur Beneq TFS-200, les conditions expérimentales du dépôt de l' In_2S_3 ont d'abord été étudiées. Un transport rapide, sans génération de résidus, permettant un bon contrôle de la masse évaporée est obtenu

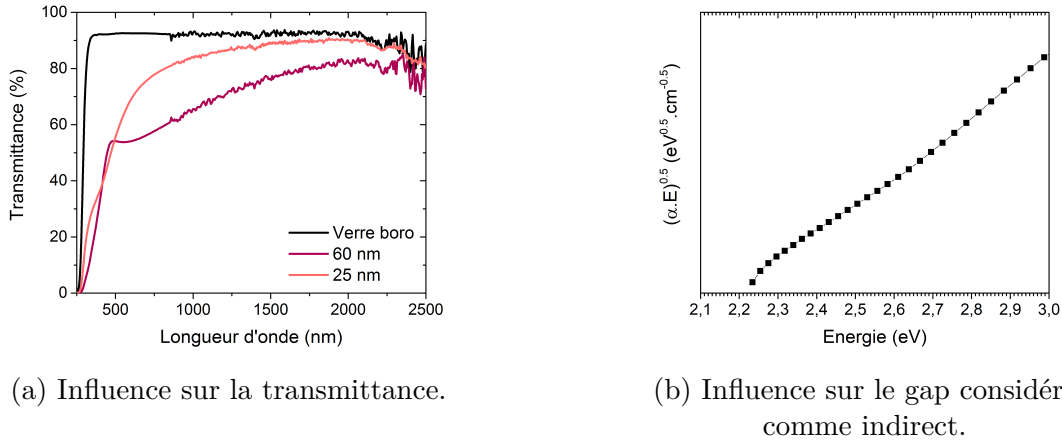


FIGURE 3.21 – Propriétés optiques (T et gap) pour une couche mince d' In_2S_3 de grande épaisseur ($e = 60$ nm) et comparaisons avec les propriétés d'un film plus fin (25 nm), pour une croissance à $T_{dep} = 180$ °C et en utilisant un programme de synthèse court ($[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/1/0,5/1$ s pour $e = 60$ nm et $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/1]/1/0,2/1$ s pour $e = 25$ nm).

avec le mode "booster" et une $T_{source} = 150$ °C. Avec et sans utilisation de la QCM, le programme de synthèse a été optimisé à $T_{dep} = 180$ °C (pas de décomposition constatée), pour réaliser des réactions saturantes et auto-limitantes en un temps minimal, et est : $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/6/0,2/2,5$ s. Le GPC est cependant faible comparée à ce qui est reportée dans la littérature, avec une valeur de 0,18-0,22 Å/cycle (synthèse sans QCM). L'utilisation de la QCM a mis en évidence une désorption lente et continue d'espèces durant la purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$, supposées être un mélange de groupements Hacac et d' $\text{In}(\text{acac})_3$ faiblement physisorbées, ce qui participe à limiter le GPC. Il existe tout de même certaines pistes d'améliorations pour celui-ci, mises en évidence par nos travaux de synthèse (avec et sans QCM). Premièrement, nous avons montré qu'une T_{dep} de 160 °C est plus favorable pour la synthèse de l' In_2S_3 qu'une T_{dep} de 180 °C. Nous supposons que la concentration en sites réactionnels (groupements thiol) diminue quand la température augmente, ce qui expliquerait la moindre adsorption en réactifs lors du pulse d' $\text{In}(\text{acac})_3$ et le moindre GPC pour T_{dep} de 180 °C (de valeur 36 % inférieure). Deuxièmement, nous avons démontré que la répétition de plusieurs pulses d' $\text{In}(\text{acac})_3$ au sein d'un même cycle ALD permet d'améliorer la saturation de surface du dépôt. En effet, un gain du GPC pouvant être supérieur de 25 % est constaté lorsque 3 pulses d' $\text{In}(\text{acac})_3$ sont répétés au sein d'un même cycle. Le temps de cycle étant un paramètre crucial, cette dernière piste d'amélioration ne sera pas utilisée. Une augmentation du GPC a aussi été démontré lorsque le nombre de cycles répété dépasse au moins 1350. Elle semble être relatif à la morphologie de surface des films déposés et être activée dès lors que la surface devient entièrement cristalline. La limite supérieure de cette augmentation n'a pas été déterminée jusqu'à présent car nécessite des dépôts de trop longue durée. Les films synthétisés au cours de cette étude cristallisent selon la phase $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, de structure tétragonale centrée et ont un caractère fortement isolant. Le gap semble être indirect et de valeurs proches de 2,1-2,3 eV. La température de dépôt et la morphologie de surface n'impacte pas les propriétés optiques.

3.3 Optimisation dans l'empilement d'une cellule CIGS

3.3.1 Introduction

Cette partie présente les résultats des cellules CIGS élaborées en utilisant une couche tampon d' In_2S_3 en remplacement du CdS, et une couche fenêtre $i:\text{ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$ (décrites dans le chapitre 2). L'épaisseur de la couche tampon d' In_2S_3 ainsi que la température de dépôt de la couche fenêtre $i:\text{ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$ ont été variées en parallèle afin d'optimiser les cellules. La variation des paramètres de dépôt de la couche fenêtre s'explique par l'importance de l'adapter au mieux à cette nouvelle couche tampon.

3.3.2 Conditions expérimentales et Propriétés

3.3.2.1 Couche tampon In_2S_3

Le dépôt ALD d' In_2S_3 a été réalisé sur du CIGS préliminairement décapé dans une solution de KCN afin d'éliminer les phases riches en Cu (binaires) généralement présentes en surface. Le Tableau 3.13 présente les paramètres du dépôt par ALD de la couche tampon d' In_2S_3 pour cette étude. Les mesures de l'épaisseur, de la densité et du gap ont permis de déterminer si les couches étaient conformes à nos attentes. Pour ces mesures, nous avons utilisé les films témoins, c'est-à-dire des dépôts sur substrat boro. Il est important de rappeler que les propriétés des films synthétisés par ALD dépendent du substrat initial ainsi il est possible que les propriétés ici indiquées diffèrent légèrement des propriétés des films déposés sur du CIGS. Trois couches d'épaisseurs différentes : 5, 10 et 27 nm ont été utilisées. Leur densité diffère légèrement selon l'épaisseur. Des mesures de spectrométrie UV-visible-IR ont aussi été conduites pour déterminer leur gap, déjà discuté dans la partie matériaux (voir Partie 3.2.5.4.5).

TABLE 3.13 – Paramètres de dépôt de la couche tampon d' In_2S_3 .

Programme de synthèse	[In(acac) ₃]/N ₂ /H ₂ S/N ₂ = [0,5/0,5]/14/0,5/2,5 s		
T_{source} In(acac) ₃	150 °C		
T_{dep}	180 °C		
Nombre de cycles	313	625	1364
Épaisseur (nm)	5	10	27
Densité (g/cm ³)	5,2	5,2	4,6
Gap direct (eV)	2 ± 0,05	2,80 ± 0,05	2,7 ± 0,05
Gap indirect (eV)	?	2,15 ± 0,05	2,25 ± 0,05

3.3.2.2 Couche fenêtre $i:\text{ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$

Pour réaliser le dépôt de la couche fenêtre, la configuration optimale, décrite dans le chapitre précédent, a été choisie (voir Partie 2.4.3). Elle consiste en l'empilement d'une couche de $i:\text{ZnO}$ de 50 nm avec une couche de $\text{ZnO}:\text{Al}$ de 480 nm déposée avec

la séquence n1 et le ratio T:D = 1:20. Lors de cette étude, de nouveaux paramètres de croissance (température de dépôt et recuit) de la couche fenêtre ont été variées. L'objectif était double :

1. déterminer si la couche tampon d' In_2S_3 supporte, sans dégradation, une température de 200 °C, ce qui ne semble pas être le cas du CdS [58].
2. déterminer si le dépôt de la couche fenêtre à 200 °C permet l'élaboration de cellules solaires plus performantes.

Les propriétés électriques des couches fenêtres obtenues sont présentées dans le Tableau 3.14. Le recuit a été effectué à 200 °C pendant 10 minutes dans une enceinte à pression atmosphérique Thermo Scientific Vacutherm VT 6060 P. Son impact sur les propriétés des cellules est comparé à celui du chauffage à 200 °C lors du dépôt ALD de la couche fenêtre. Les valeurs de résistivités ont été obtenues en effectuant des mesures 4 pointes sur l'empilement boro/ In_2S_3 (27 nm)/i:ZnO/ZnO:Al et en estimant une épaisseur de 406 nm pour la couche de ZnO:Al (elle-même estimée à partir d'une micrographie).

TABLE 3.14 – Paramètres de dépôt et propriétés de la couche fenêtre i:ZnO/ZnO:Al. $R_{carrée}$ = résistance carrée et ρ = résistivité. L'épaisseur déterminée par MEB correspond à l'épaisseur de l'empilement comprenant la couche fenêtre et la couche tampon d' In_2S_3 de 27 nm d'épaisseur (1364 cycles).

Séquence ALD n1	ZnO : H ₂ O/N ₂ /DEZ/N ₂ : 0,1/1/0,1/0,7 s Cycle Al : TMA/N ₂ /H ₂ O/N ₂ = 0,15/0,5/0,1/0,7 s Ratio T:D : 1:20			
	ALD	ALD	ALD	PVD
Technique	ALD	ALD	ALD	PVD
T_{dep} (°C)	160	160	200	T _{amb}
Recuit post-dépôt	X	10 min à 200 °C	X	X
R_{carrée} (Ω.sq⁻¹)	50,5 ± 2	62,7 ± 2	21,5 ± 0,5	48,9 ± 2,7
ρ (10⁻³ Ω.cm)	2,1 ± 0,2	2,5 ± 0,3	0,87 ± 0,09	2,0 ± 0,3
Epaisseur (nm)	486 ± 10	489 ± 14	470 ± 9	463 ± 6

La couche dont la croissance est effectuée à 200 °C possède les meilleurs propriétés électriques pour servir en tant que couche fenêtre, soient une résistance carrée de 21,5 Ω.sq⁻¹ et une résistivité estimée à 8,7.10⁻⁴ Ω.cm (voir comparaison des cartographies de la résistance carrée pour les dépôts à 160 et 200 °C en Annexe B). La couche déposée à 160 °C puis recuite à 200 °C est la plus résistive, ce qui suggère que le recuit à air ambiant est néfaste. On suppose qu'il accroît la concentration en oxygène dans la couche de ZnO:Al via la diffusion de (O₂)_{air}. L'augmentation de la résistivité pourrait être liée à deux phénomènes :

1. soit on considère que les lacunes d'oxygène sont des défauts intrinsèques de type donneur (ce qui pourtant est réfutée [190]), leur réduction contribue ainsi à une baisse du nombre de porteurs libres.

2. soit on considère l'oxygène nouvellement adsorbé comme positionné en sites interstitiels (O_I) or ce type de défaut a théoriquement un comportement de type accepteur [190] donc contribuerait aussi à une baisse du nombre de porteurs libres.

3.3.2.3 Empilement $\text{In}_2\text{S}_3/\text{i:ZnO}/\text{ZnO:Al}$

Les mesures de transmittance (T) de l'empilement $\text{In}_2\text{S}_3(27 \text{ nm})/\text{i:ZnO}/\text{ZnO:Al}$ (voir Figure 3.22) viennent corroborer les propriétés électriques de la couche fenêtre. En effet, en fonction des paramètres de croissance de la couche fenêtre, la transmittance diffère dans le proche infrarouge car elle dépend de la concentration en porteurs libres d'après le modèle de Drude (voir Annexe A). La transmittance est ainsi la plus faible pour la couche déposée à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ et la plus élevée pour la couche recuite à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ après un dépôt à $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Les deux autres couches (déposée à $160 \text{ }^\circ\text{C}$ et par PVD) ont une transmittance intermédiaire, à peu près égale. Le classement : $T(200 \text{ }^\circ\text{C}) < T(\text{PVD}) \leq T(160 \text{ }^\circ\text{C}) < T(160 \text{ }^\circ\text{C} + \text{R})$ est ainsi l'inverse de celui de la concentration en porteurs libres. Sur cette même courbe, on constate également, un décalage du front de la transmittance dans la région spectrale des UV, en fonction des conditions de dépôt de la couche fenêtre. En effet, d'après le phénomène Burstein-Moss (voir Annexe A), le gap du ZnO:Al dépend de la concentration en porteurs libres. Ainsi, on peut supposer un accroissement de la valeur du gap lorsque la température du dépôt par ALD augmente, ce qui a déjà été vérifié par Ahn et al. [210].

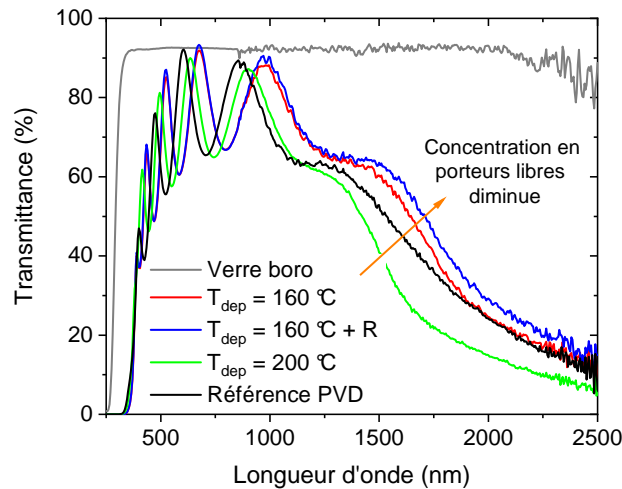


FIGURE 3.22 – Courbes de transmittance des empilements In_2S_3 (27 nm)/i:ZnO/ZnO:Al pour différents paramètres de dépôt de la couche fenêtre. "R" signifie Recuit.

La périodicité des interférences dans la plage [300 ; 1000] nm nous renseigne sur l'épaisseur de la couche fenêtre (simplifiée par W). Les courbes ne se superposent pas, exceptées celles en bleu et rouge correspondant aux couches fenêtre déposées par ALD à $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Cela indique que l'épaisseur diffère, en supposant que l'indice optique est similaire quelque soit le procédé utilisé. On sait que l'échantillon le plus fin a une courbe dont la périodicité commence aux longueurs d'onde les plus basses. L'inégalité suivante s'en déduit : $W(\text{PVD}) < W(\text{ALD}, T_{dep} = 200 \text{ }^\circ\text{C}) < W(\text{ALD}, T_{dep} = 160 \text{ }^\circ\text{C})$. Les mesures par micrographie prise en coupe de l'épaisseur de

la face avant confirme ce résultat (voir Tableau 3.14). L'épaisseur de l'empilement complet, dans le cas d'une couche d' In_2S_3 de 27 nm et d'une couche fenêtre déposée à 160 °C sans recuit sur un substrat de Si, a notamment été estimée à 486 ± 10 nm (moyenne sur 4 mesures). Cela démontre que la croissance par cycle de la couche fenêtre (ZnO/ZnO:Al) sur un substrat d' In_2S_3 diffère de 160 °C à 200 °C. Au contraire, la croissance par cycle reste similaire de 160 °C à 200 °C pour la synthèse du ZnO/ZnO:Al sur un substrat de verre boro pour un dépôt dans le même réacteur, ce qui illustre la dépendance au substrat de la croissance ALD. En outre, les mesures MEB montrent que l'épaisseur de la face avant ($\text{In}_2\text{S}_3/\text{ZnO}/\text{ZnO:Al}$) est inférieure à notre prévision (560 nm), ce qui s'explique par un GPC plus faible des couches ZnO/ZnO:Al sur de l' In_2S_3 comparé à un dépôt sur verre boro.

3.3.3 Résultats cellules

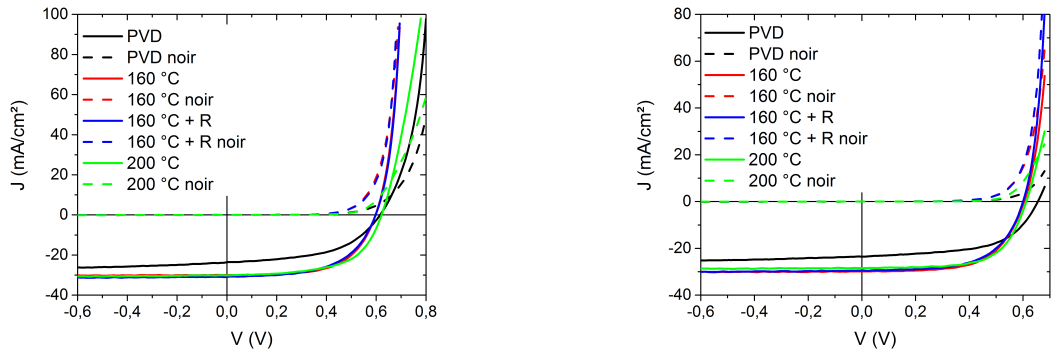
Douze cellules ont été produites pour chaque combinaison épaisseur In_2S_3 - condition de dépôt de la couche fenêtre. Leurs caractéristiques sont majoritairement présentées de façon à comparer les couches fenêtres entre elles, en fonction de l'épaisseur de la couche tampon d' In_2S_3 .

Les courbes $J(V)$ enregistrées sous éclairage et dans le noir sont reportées sur trois figures (voir Figures 3.23(a-c)). Chaque figure représente les courbes correspondant à une épaisseur de la couche tampon donnée mais pour différentes couches fenêtre. Globalement, plusieurs constats peuvent être énoncés :

1. La tension en circuit ouvert (V_{oc}) est supérieure quand la couche fenêtre est déposée par PVD pour une couche tampon d'épaisseur ≥ 10 nm.
2. Pour la couche fenêtre déposée par PVD, le J_{sc} est inférieur. L'écart de valeur comparé au dépôt par ALD diminue lorsque l'épaisseur de la couche tampon d' In_2S_3 augmente. De plus, une dépendance du courant avec la tension, pour des tensions négatives, est observée pour des épaisseurs d' In_2S_3 de 5 nm et 10 nm. Le dépôt PVD de i:ZnO sur une couche tampon d' In_2S_3 d'épaisseur ≤ 34 nm reporté par Rousset et al. présente la même dépendance [279].
3. Un effet du type « cross-over » est visible quand la couche fenêtre est déposée par PVD ou par ALD à 200 °C. Il s'observe lorsque la courbe $J(V)$ sous éclairage croise celle obtenue dans le noir pour des tensions positives.

Le premier constat, concernant le V_{oc} , peut s'expliquer en supposant que l'alignement des bandes de conduction à l'interface $\text{In}_2\text{S}_3/\text{i:ZnO}$ est plus favorable dans le cas où la couche fenêtre est déposée par PVD et/ou en supposant que le dépôt ALD génère plus de défauts électroniques entraînant des recombinaisons aux interfaces. Le deuxième constat, concernant le J_{sc} , suggère un endommagement de la couche tampon par le plasma de la technique PVD, d'autant plus important que la couche est fine. En effet, la création de défauts interbandes, du type Shockley-Read-Hall (SRH), réduiraient la collecte des porteurs photo-générés en face avant de la cellule. La dépendance du courant à la tension aurait pu s'expliquer par une résistance série plus élevée pour les faibles épaisseurs de la couche tampon or les simulations à partir des courbes $J(V)$ obtenus dans le noir démontrent le contraire (voir Tableau 3.15).

D'après Scheer et Schock [60], l'effet « cross-over » est probablement dû à une barrière électronique dans la bande de conduction. Cet effet s'expliquerait par la diminution du potentiel à travers la couche tampon lorsque celle-ci est soumise à un


 (a) Courbes $J(V)$ pour 5 nm d' In_2S_3 .

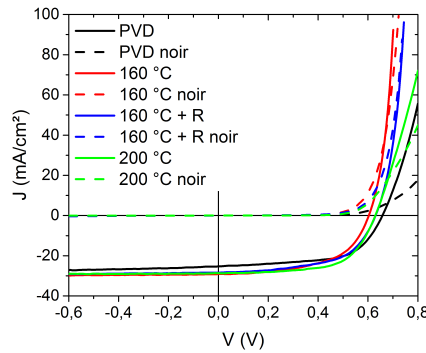
 (b) Courbes $J(V)$ pour 10 nm d' In_2S_3 .

 (c) Courbes $J(V)$ pour 27 nm d' In_2S_3 .

FIGURE 3.23 – Courbes $J(V)$, avec (courbes pleines) et sans éclairage (courbes en pointillées), comparant des cellules avec une couche tampon d' In_2S_3 de a) 5 nm, b) 10 nm, c) 27 nm et une couche fenêtre d' $i\text{:ZnO/ZnO:Al}$ déposée soit par PVD (courbes noires), soit par ALD avec différentes températures et/ou post-traitement. "R" signifie recuit.

flux de photons incident. Il s'en suivrait une réduction de la taille de la barrière électronique et permettrait de générer sous illumination un courant plus important. La barrière électronique peut être localisée à une des interfaces de la couche tampon par insertion d'un troisième élément dans la structure cristalline de la couche d' In_2S_3 . Le cuivre et le sodium sont susceptibles de diffuser de l'absorbeur vers la couche tampon durant le dépôt ALD à 200 °C comme c'est le cas avec une couche tampon de CdS [58]. Pendant le dépôt PVD de la couche fenêtre, des atomes d'oxygène sont capables de pénétrer dans la couche tampon. Ces éléments sont connus pour augmenter l'énergie de la bande de conduction de l' In_2S_3 donc ils peuvent générer une barrière électronique dans la bande de conduction des cellules [247].

Les caractéristiques des cellules sont représentées par des boîtes à moustache (voir Figures 3.24(a-d)) permettant de vérifier à la fois l'influence de l'épaisseur de la couche tampon d' In_2S_3 et l'influence des conditions de dépôt de la couche fenêtre. Seules les valeurs maximales sont utilisées comme point de comparaison dans notre analyse. L'étape de gravure mécanique, permettant d'isoler les contacts en face avant, a endommagé beaucoup de cellules durant cette étude donc il est difficile de relier la taille des boîtes à moustaches à la qualité des films déposés par

TABLE 3.15 – Résistances séries des cellules, dont la couche fenêtre est déposée par PVD, obtenues par le logiciel « zweidiodenmodell » [22].

Épaisseur In₂S₃ (nm)	5	10	27
R_s (Ω)	5,99	1,67	7,63

ALD. Plusieurs observations ressortent de l'analyse de ces figures dont certaines confirment les constats faits à partir des courbes J(V) :

1. Le V_{oc} est supérieur lorsque la couche fenêtre est déposée par PVD sur une couche tampon d'In₂S₃ d'épaisseur 10 et 27 nm.
2. Le J_{sc} est nettement supérieur lorsque la couche fenêtre est déposée par ALD, quelque soit l'épaisseur de la couche tampon. La transmittance de l'empilement avec la couche fenêtre déposée par PVD n'étant pas la plus faible, ce résultat est probablement lié à un endommagement de l'In₂S₃ par le plasma et donc par une production de défauts à l'interface.
3. Le rendement et le facteur de forme sont plus élevés lorsque la couche fenêtre est déposée par ALD à 200 °C sur une couche tampon d'In₂S₃ d'épaisseur 10 et 27 nm. Un rendement maximal de 11,3 % est atteint. Cela est en partie dû à la faible résistance carrée du film de ZnO:Al quand il est déposé par ALD à 200 °C ($R_{carrée} = 21,5 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ vs $R_{carrée} \simeq 50 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ pour un dépôt à 160 °C ou par PVD).
4. Le recuit à 200 °C a un impact négatif sur le rendement lorsque l'épaisseur de la couche tampon est inférieure ou égale à 10 nm alors qu'il a un impact positif pour une épaisseur de 27 nm. Ce dernier résultat semble principalement dû au plus haut V_{oc} , alors que le J_{sc} diminue légèrement car la couche de ZnO:Al a une résistivité supérieure (de $2,1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ to $2,5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$).
5. Les performances des cellules sont mauvaises lorsque la couche fenêtre est déposée par PVD sur une couche d'In₂S₃ d'épaisseur faible : $e \leq 10$ nm. Globalement, pour des épaisseurs de la couche tampon d'In₂S₃ inférieures à 30 nm, le dépôt par ALD de la couche fenêtre permet d'obtenir des cellules plus performantes comparé au dépôt PVD.

Les efficacités quantiques externes (EQE) enregistrées sur l'intervalle [300 ; 1360] nm sont présentées sur quatre figures distinctes (voir Figures 3.25(a-d)). Les trois premières figures (a-c) représentent les courbes correspondant aux cellules dont l'épaisseur de la couche tampon est fixe mais pour des couches fenêtre déposées dans différentes conditions. La quatrième figure (d) représente les EQE des cellules dont la couche fenêtre a été déposée par ALD à 160 °C, pour les trois épaisseurs de la couche tampon d'In₂S₃ mais aussi pour une couche tampon en CdS (environ 50 nm). Elle permet la comparaison de ces deux couches tampons. L'analyse de ces résultats permet d'énoncer plusieurs constats :

1. L'efficacité quantique est clairement moindre pour la couche fenêtre déposée par PVD, ce qui explique les plus faibles rendements obtenus pour ces cellules. On note tout de même, un accroissement de cette efficacité quand l'épaisseur de la couche tampon augmente, probablement expliquée par une réduction des défauts aux interfaces CIGS/In₂S₃ et In₂S₃/i:ZnO.

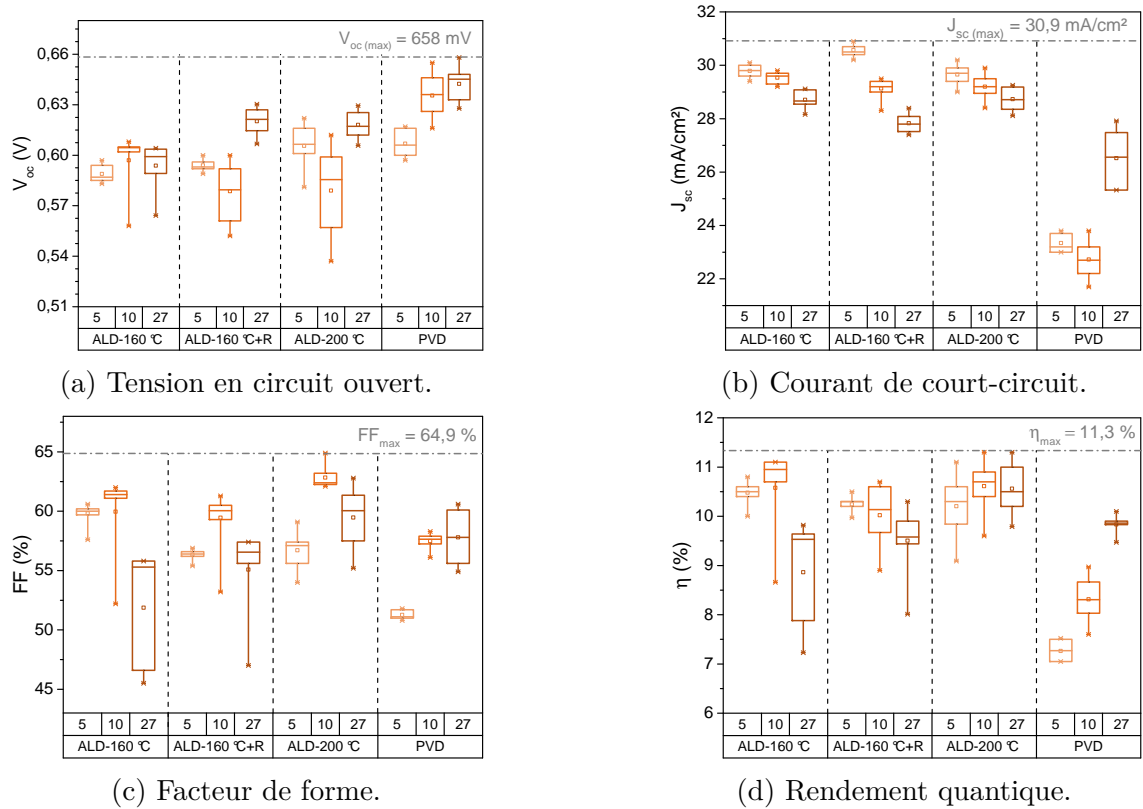


FIGURE 3.24 – Caractéristiques des cellules, (a) Tension en circuit ouvert (V_{oc}), (b) Courant de court-circuit (J_{sc}), (c) Facteur de forme (FF), (d) Rendement (η). "R" signifie recuit.

2. Les interférences optiques générant une variation périodique de l'efficacité quantique différent selon les températures de dépôt ALD employées.
3. Le recuit de 10 min à 200 °C n'a pas d'impact sur l'efficacité quantique des cellules dont la couche fenêtre est déposée à 160 °C.
4. La couche tampon d' In_2S_3 permet l'amélioration de l'efficacité quantique dans la région spectrale des faibles longueurs d'onde : [400 ; 600] nm comparée à la couche tampon de CdS. L'efficacité quantique diminue logiquement lorsque l'épaisseur d' In_2S_3 augmente, ce qui est expliquée par la diminution de la transparence (voir Partie 3.3.2).

Les interférences optiques visibles sur ces EQE correspondent à celles observées sur les courbes de transmittance et sont liées à l'épaisseur de l'empilement et à l'indice de réfraction (cristallinité) des couches. Leur non-superposition confirme les différences d'épaisseur mesurées par MEB (voir Tableau 3.14). L'absence de différence dans la périodicité des interférences après le recuit à 200 °C suggère aussi que le temps de recuit (10 min) n'est pas suffisant pour modifier la cristallinité de la couche fenêtre déposée à 160 °C. Ces interférences optiques illustrent les phénomènes de réflexion de la lumière incidente, les minimiser permettrait d'accroître l'absorption dans les cellules. Cela est notamment possible par la texturisation de surface ou par le dépôt d'une couche anti-reflet (exemple utilisé dans le cas de cellules CIGS : MgF_2).

L'amélioration de l'efficacité quantique dans la région spectrale de l'UV avec la

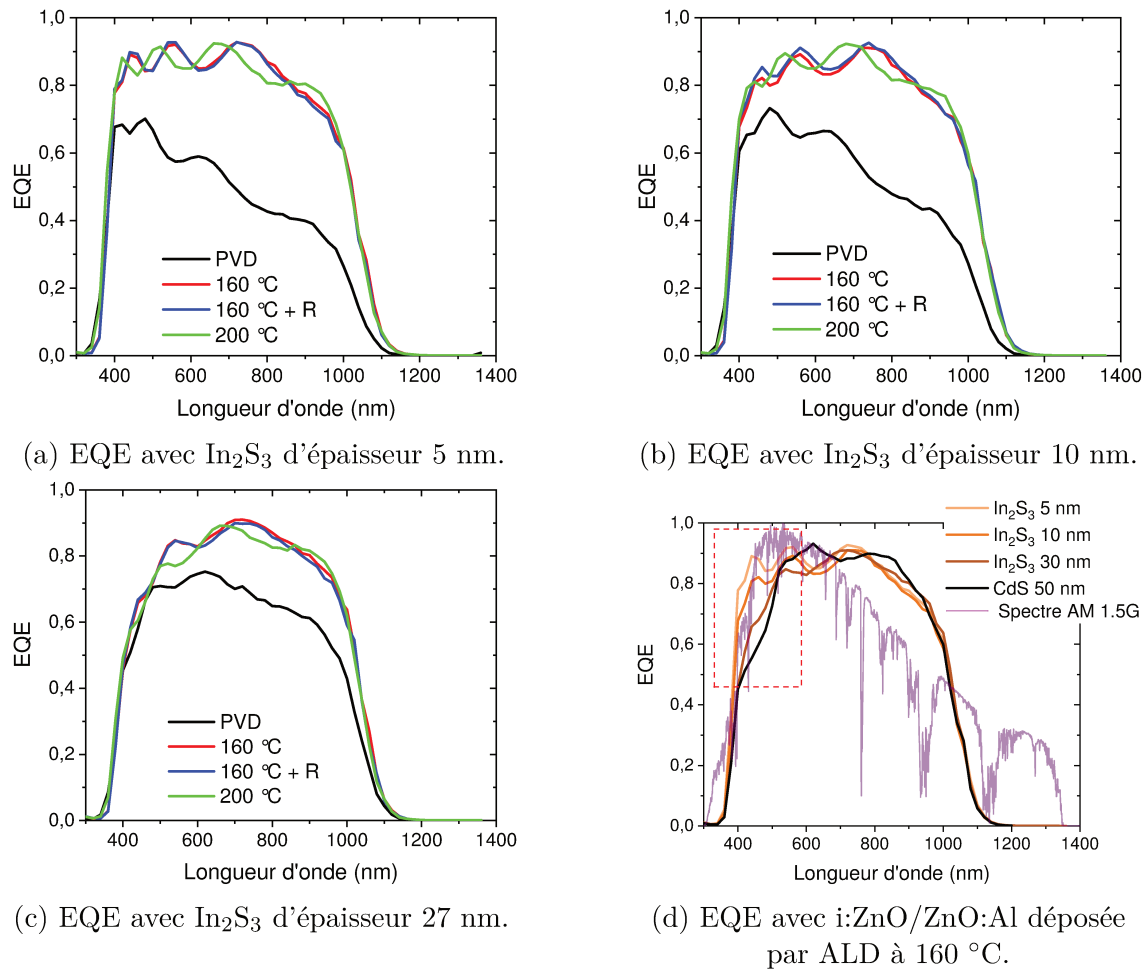


FIGURE 3.25 – Efficacité quantique externe des cellules (a-c) dont la couche tampon d' In_2S_3 est d'épaisseur fixe et dont la couche fenêtre est déposée suivant différentes conditions; (d) dont la couche fenêtre est déposée à 160 °C mais pour différentes couches tampons (In_2S_3 de trois épaisseurs + CdS). Le spectre AM 1.5G est ajouté à titre indicatif sur la figure (d). "R" signifie recuit.

couche tampon d' In_2S_3 comparée à celle de CdS est très faible mais semble confirmer le caractère indirect du gap l' In_2S_3 . En effet, rappelons que les valeurs trouvées (2,15 eV pour 10 nm et 2,25 eV pour 27 nm) sont inférieures en absolues au gap du CdS (2,4 eV) mais pourtant les EQE sont légèrement décalées vers les plus petites longueurs d'onde. La faible épaisseur de la couche d' In_2S_3 permet en outre un gain important dans la région spectrale [400 ; 600] nm par rapport aux 50 nm du CdS.

3.3.4 Discussion

Ces deux études en parallèle ont permis de tester la couche tampon d' In_2S_3 dans le réacteur Beneq TFS-200. Les cellules utilisant cette couche n'égalent pas les performances des cellules dont la couche tampon est en CdS (voir Tableau 3.16). Un rendement maximal de 11,3 % a été obtenu pour des cellules utilisant de l' In_2S_3 (épaisseur de 10 nm et 27 nm) et dont la couche fenêtre $i\text{-ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$ est déposée par ALD à 200 °C. Comparativement, pour un même absorbeur CIGS, un rendement maximal de 13,2 % est obtenu lorsque la couche tampon est en CdS et la couche

fenêtre déposée par PVD.

TABLE 3.16 – Caractéristiques des meilleures cellules ayant une couche tampon d' In_2S_3 et comparaison avec une cellule dont la couche tampon est en CdS.

Couche tampon	Couche fenêtre	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)
In_2S_3 5 nm	PVD	616	23,6	51,7	7,52
	160 °C	597	30	60,6	10,8
	160 °C + R	598	30,9	56,6	10,5
	200 °C	622	30,2	59,1	11,1
In_2S_3 10 nm	PVD	650	23,8	57,9	8,97
	160 °C	605	29,7	62	11,1
	160 °C + R	600	29,5	60,5	10,7
	200 °C	612	28,4	64,9	11,3
In_2S_3 27 nm	PVD	658	25,3	60,6	10,1
	160 °C	604	29,1	55,8	9,82
	160 °C + R	630	28,4	57,4	10,3
	200 °C	630	28,7	62,8	11,3
CdS	PVD	670	27,6	71	13,2
	160 °C	669	27,3	71,4	13

Nos résultats cellules sont similaires à ceux de précédentes études menées avec le réacteur PICOSUN Sunale R200 de notre laboratoire, par Genevée [12] et par Bugot [11] (voir Tableaux 3.17 et 3.18). Cependant, depuis l'installation d'un module plasma sur ce réacteur, il n'est plus possible de déposer dans un temps raisonnable la couche de ZnO:Al alors que cela est possible dans le réacteur Beneq TFS-200.

TABLE 3.17 – Caractéristiques des meilleures cellules obtenues par Genevée et al. [12].

Couche tampon	Couche fenêtre	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)
In_2S_3 15 nm à 200 °C	160 °C + R, 600 nm de ZnO:Al	575	32	60	11
CdS	PVD	615	30,5	70	13

D'après la littérature, le CdS se dégrade lorsque la couche fenêtre le couvrant est déposée à 200 °C [58]. Au contraire, la couche tampon d' In_2S_3 déposée par ALD supporte bien cette température. Elle permet en plus d'obtenir les cellules de plus haut rendement.

L' In_2S_3 a été déposé à $T_{dep} = 180$ °C, soit à la température d'optimisation du programme de dépôt dans le réacteur Beneq TFS-200. Il est à noter que les meilleurs rendements dans la littérature de ce type de cellule ont été constatés pour une température de dépôt de 220 °C [280]. Ainsi, un gain de performance sur les cellules serait encore possible mais cela nécessiterait d'abord une vérification des propriétés du film d' In_2S_3 déposé à une $T_{dep} > 180$ °C.

TABLE 3.18 – Caractéristiques des meilleures cellules obtenues par Bugot et al. [11].

Couche tampon	Couche fenêtre	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
In ₂ S ₃ 7 nm à 160 °C	i:ZnO à 160 °C, ZnO:Al par PVD	630	27,3	62	11,6
CdS	PVD	640	27	76	13

3.3.5 Conclusion

Au termes de l'optimisation du programme de dépôt de l'In₂S₃ dans le réacteur Beneq TFS-200, ce matériau a été testé en tant que couche tampon dans l'empilement d'une cellule solaire de type CIGS en remplacement du CdS, pour trois épaisseurs différentes (5, 10 et 27 nm). En parallèle, la couche fenêtre d'i:ZnO/ZnO:Al couvrant cette couche tampon d'In₂S₃ a été déposée par ALD à différentes températures (160 °C, 200 °C et 160 °C + recuit à 200 °C pendant 10 min) et aussi par pulvérisation cathodique. Parmi ces 12 échantillons, la cellule au rendement maximal a été obtenue pour un dépôt de la couche fenêtre par ALD à 200 °C et pour une couche tampon d'In₂S₃ d'épaisseur supérieure ou égale à 10 nm. Elle a les caractéristiques maximales suivantes : $V_{oc} = 630$ mV, $J_{sc} = 28,7$ mA/cm², FF = 62,8 % et $\eta = 11,3$ %. Nos résultats permettent de tirer les conclusions suivantes :

- La meilleure transparence des films d'In₂S₃ dans le visible permet un gain du J_{sc} comparé aux cellules avec une couche tampon de CdS. Cependant ces dernières sont plus performantes ($\eta_{max} = 13,2$ %).
- La couche tampon d'In₂S₃ supporte, sans se dégrader une température de chauffe de 200 °C comparée au CdS.
- Le dépôt par ALD de la couche fenêtre est préférable sur les fines couches tampons d'In₂S₃. En effet, le dépôt par pulvérisation cathodique semble les endommager, ce qui se constate par des mauvaises caractéristiques de cellules. Celles-ci s'améliorent pour une couche tampon plus épaisse.
- Les cellules de meilleurs rendements s'obtiennent pour un dépôt de la couche fenêtre à 200 °C. Cela peut s'expliquer par la résistivité inférieure du film de ZnO:Al déposée à cette température. Sa plus faible transmittance dans le proche infrarouge entraîne cependant une baisse du J_{sc} , par rapport aux dépôts de la couche fenêtre à 160 °C ou par PVD. Il pourrait être compensé par le dépôt d'une couche anti-reflet.
- L'influence du recuit de 10 minutes à 200 °C réalisé sur la couche fenêtre déposée par ALD à 160 °C dépend de l'épaisseur de la couche tampon.
 1. si épaisseur ≤ 10 nm, le rendement diminue.
 2. si épaisseur = 27 nm, le rendement augmente.

L'atmosphère (air) du recuit semble non adaptée puisqu'on constate une augmentation de la résistivité du film de ZnO:Al après recuit.

Par la suite, nous utiliserons l'empilement In₂S₃(10 nm)/i:ZnO/ZnO:Al(ALD à 200 °C) en tant que face-avant sur un absorbeur de type CIS, déposé également avec le réacteur Beneq TFS-200, en vue de la réalisation d'une cellule "tout-ALD".

3.4 Conclusion

Ce chapitre a été consacré aux travaux sur le sulfure d'indium (In_2S_3) qui peut servir de couche tampon dans l'empilement de cellules de type CIGS. La synthèse de ce matériau binaire était aussi nécessaire pour notre perspective d'élaboration de l'absorbeur CuInS_2 . Afin de réaliser un dépôt de films homogènes dans le réacteur Beneq TFS-200, le programme de synthèse de In_2S_3 a été optimisé à $T_{dep} = 180$ °C. Pour éviter un mode de croissance de type CVD, des temps de purge relativement longs sont nécessaires (6 s pour le précurseur $\text{In}(\text{acac})_3$ et 2,5 s pour H_2S). A titre de comparaison, des temps de purge beaucoup plus courts suffisent dans le réacteur ASM F-120 (programme de synthèse optimisé $\text{In}(\text{acac})_3/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = 1/2/0,5/0,8$ s) (voir Annexe C). La différence entre ces deux réacteurs est relative à leur configuration et au mode de transport du précurseur. Pour les deux réacteurs, le GPC est plus faible que les valeurs reportées dans la littérature (0,18-0,22 Å/cycle) mais certaines pistes d'amélioration existent et ont été mises en évidence par la microbalance à quartz (QCM) dans le réacteur Beneq TFS-200. Le GPC est notamment supérieur (de 56 %) pour une $T_{dep} = 160$ °C à laquelle nous supposons que la concentration en sites réactionnels est plus grande qu'à 180 °C. Une amélioration du GPC de 25 % est également possible en répétant trois pulses successifs d' $\text{In}(\text{acac})_3$ dans un même cycle de dépôt de In_2S_3 . Le gain d'épaisseur lors des 2^{ème} et 3^{ème} pulses, correspondant à une saturation de la surface, est rendu possible par la lente désorption des produits de réaction lors de la purge de $\text{In}(\text{acac})_3$ et par l'encombrement stérique important des ligands acac. Cette optimisation pose cependant le problème d'allonger la durée du programme de synthèse or un programme court est nécessaire pour atteindre l'objectif de synthèse de films de CuInS_2 relativement épais (100 nm). Ainsi, un programme de synthèse aux temps courts mais suffisants pour réaliser des films homogènes a été défini à $T_{dep} = 160$ °C : $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/2]/0,5/0,5/1$ s et sera ultérieurement utilisé malgré le mode de croissance de type CVD. A l'inverse, la couche tampon pouvant être fine ($e < 30$ nm), sa synthèse a été effectuée avec un programme de synthèse aux temps longs afin de s'assurer d'être dans le cas de réactions saturantes et auto-limitantes, et pour réduire la concentration de potentiels contaminants dans le film. Intégrée dans un empilement cellule de type CIGS, la couche d' In_2S_3 (phase β , gap semblant indirect et égal à 2,1-2,3 eV) a prouvé sa fonctionnalité. Une cellule, composée d'un CIGS coévaporé, de rendement 11,3 % a été obtenue avec une couche tampon d'épaisseur 10 et 27 nm et avec une couche fenêtre i:ZnO/ZnO:Al déposée par ALD à 200 °C. La couche d' In_2S_3 et ses interfaces montrent ainsi une meilleure tenue à la température comparée à la couche de CdS et ses interfaces ne supportant pas une température de 200 °C. Le dépôt de la couche fenêtre par PVD est moins adapté que le dépôt par ALD sur cette fine couche tampon car le plasma l'endommage. Malgré une meilleure transparence de In_2S_3 vs le CdS dans la région spectrale du visible, et une couche fenêtre de faible résistivité comparée à celle déposée sur CdS, les cellules sont moins performantes que celles présentées dans le Chapitre 2. En effet, un rendement maximal de 13,2 % a été obtenu avec une cellule composée d'une couche tampon en CdS et d'une couche fenêtre par PVD. Dans la suite de nos travaux, les programmes de synthèse de In_2S_3 (aux temps courts) seront utilisés pour synthétiser le ternaire CuInS_2 dans les deux réacteurs précédemment cités. De plus, l'empilement In_2S_3 (10 nm, à 180 °C)/i:ZnO/ZnO:Al (par ALD, à 200 °C) sera

3.4. CONCLUSION

utilisé pour la réalisation de premières cellules "tout-ALD".

Mémento

Étude matériaux - In_2S_3 :

1. Condition de dépôt, synthèse sans microbalance à quartz (QCM) et caractérisations

- (a) Transport de $\text{In}(\text{acac})_3$ en mode dit "booster", avec $T_{\text{source}} = 150$ °C
- (b) Programme de synthèse optimisé à $T_{\text{dep}} = 180$ °C, pour réaliser des réactions de type ALD : $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/6/0,2/2,5$ s
- (c) GPC = $[0,18; 0,22]$ Å/cycle pour $T_{\text{dep}} = 180$ °C
- (d) Programme de synthèse optimisé à $T_{\text{dep}} = 160$ °C, malgré un mode de croissance de type CVD : $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/2]/0,5/0,5/1$ s (dépôt utile pour la synthèse du CuInS_2)
- (e) Gap indirect : 2,1-2,3 eV

2. Études avec la QCM

- (a) Visualisation des mécanismes de croissance, désorption lente et continue d'espèces (Hacac et $\text{In}(\text{acac})_3$ faiblement physisorbés) durant la purge de $\text{In}(\text{acac})_3$
- (b) GPC plus élevé de 56 % pour $T_{\text{dep}} = 160$ °C
- (c) Gain du GPC de 25 % si 3 pulses d' $\text{In}(\text{acac})_3$ sont répétés par cycle

Étude cellules $\text{CIGS}_{\text{coev}}/\text{In}_2\text{S}_3/\text{i:ZnO}/\text{ZnO:Al}$:

1. Variation épaisseur couche tampon d' In_2S_3

- (a) A plus faible épaisseur, plus grand J_{sc}
- (b) Couche endommagée par le dépôt PVD de la couche fenêtre si épaisseur ≤ 10 nm
- (c) EQE plus élevée dans l'intervalle $[400; 600]$ nm quand la couche tampon est de In_2S_3 vs du CdS

2. Variation conditions de dépôt de la couche fenêtre $\text{i:ZnO}/\text{ZnO:Al}$

- (a) ZnO:Al d'environ 400 nm, déposé à 200 °C par ALD, de résistance carrée relativement faible ($R_{\text{carrée}} \simeq 20 \Omega.\text{sq}^{-1}$)
- (b) Meilleur rendement (11,3 %) avec un dépôt à 200 °C sur une épaisseur d' In_2S_3 de 10 ou 27 nm
- (c) Rendement supérieur aux cellules avec couche fenêtre PVD
- (d) Rendement inférieur aux cellules avec couche tampon de CdS (13,2 %)

Chapitre 4

Élaboration de l'absorbeur

4.1 Introduction

La synthèse de l'absorbeur a constitué le troisième objectif de ces travaux de thèse. Pour rappel, ce matériau doit avoir un coefficient d'absorption élevé et une largeur de bande interdite optimale pour l'absorption du spectre solaire, soit $1 \text{ eV} < E_g < 1,6 \text{ eV}$ d'après les prédictions de Schockley et Queisser [23]. C'est le cas du ternaire de disulfure de cuivre et d'indium CuInS_2 (CIS) de coefficient d'absorption égal à 10^4 cm^{-1} pour $\lambda = 500 \text{ nm}$ et de gap proche de $1,5 \text{ eV}$ [281]. Son dépôt par ALD a été décrit par deux équipes dont celle de notre laboratoire [80][156]. Un réacteur prototype "fait-maison" [156] et un réacteur commercial ASM F-120 [80], tous deux ayant une chambre de réaction de taille $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$, ont été utilisés. La synthèse du CIS dans un réacteur pré-industriel, comme le Beneq TFS-200, possédant une chambre de réaction de taille $15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$, représente ainsi un nouveau défi. Pour la réaliser, la maîtrise de la synthèse par ALD du binaire de sulfure de cuivre (noté Cu_xS) est tout d'abord nécessaire. La combinaison du cycle du Cu_xS à celui de l' In_2S_3 au sein d'un supercycle rend en effet possible le dépôt du ternaire CIS par ALD. Le recouvrement de cette nouvelle couche, utilisée en tant qu'absorbeur, par la face-avant $\text{In}_2\text{S}_3(10 \text{ nm}, \text{ à } 180 \text{ °C})/\text{i:ZnO}/\text{ZnO:Al}$ (par ALD, à 200 °C) déjà optimisée (voir Chapitre 3) a permis l'élaboration de cellules solaires "tout-ALD" de type CIGS.

La suite de ce chapitre est divisée en trois parties. La première est consacrée au sulfure de cuivre (Cu_xS), la deuxième au ternaire de disulfure de cuivre et d'indium (CIS) et enfin, la dernière à l'élaboration de cellules solaires photovoltaïques "tout-ALD". La deuxième partie inclut une étude sur les mécanismes de croissance lors de la synthèse du matériau ternaire, mis en évidence par la QCM.

4.2 Sulfure de cuivre, Cu_xS

4.2.1 Introduction

Le Cu_xS est un semi-conducteur composé d'éléments non toxiques, peu chers et abondants, pouvant servir d'absorbeur grâce au gap direct de $1,2 \text{ eV}$ de sa phase chalcocite monocristalline (Cu_2S). Historiquement, de nombreux travaux ont été menés sur l'hétérojonction : n-CdS/p- Cu_2S [282][283][284]. Des rendements quantiques ayant atteints 9% l'ont même rendu attractive avant le développement de cellules

à base de CdTe ou de CIGS [285]. Cependant, cette hétérojonction contient l'élément toxique Cd et souffre d'un manque de stabilité dans le temps (sensibilité à l'air et aux traitements thermiques) [286][287]. D'autres hétérojonctions ont été testées, telles que $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ($\eta_{exp} = 10,2 \%$ et $\eta_{th} = 14 \%$) [288][289], $\text{Cu}_2\text{S}/\text{ZnO}$ [275][290], ou $\text{Cu}_2\text{S}/\text{TiO}_2$ [291] qui est plus stable à l'air. La synthèse de sulfure de cuivre nanostructuré ouvre enfin la voie à la conception de nouvelles applications optoélectroniques dont photovoltaïques [292][293][294].

Plusieurs méthodes de dépôt ont été employées pour synthétiser du sulfure de cuivre dont, initialement, une solution ionique pour le faire croître sur du CdS [289]. Les méthodes en solution sont également utilisées pour la synthèse de nanoparticules [292][293][294]. Les couches minces de Cu_xS peuvent être élaborées par pulvérisation cathodique réactive [295], par évaporation d'une source unique [296][297], par pulvérisation d'aérosol [298][299], par bain chimique [300], par méthode hydrothermale [301], par CVD [302] et par ALD [303][275][304][305][306][307][308][309]. Peu de travaux mènent cependant à la synthèse de la phase chalcocite (Cu_2S). La volonté de stabiliser le Cu_xS dans cette phase est pourtant forte car celle-ci possède les meilleures propriétés pour servir en tant qu'absorbeur dans une cellule photovoltaïque. Martinson et al. ont reporté en avoir synthétisé par ALD ($T_{dep} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$) mais ce composé est très sensible à l'air et toute exposition, même courte, entraîne une conversion vers des phases non stœchiométriques [308]. La protection de ce film par une couche barrière d' Al_2O_3 ou de TiO_2 permet de le maintenir stable en conditions atmosphériques [291][308].

Cette partie est consacrée au Cu_xS synthétisé par ALD. Nous y présentons respectivement les propriétés du matériau, l'état de l'art des conditions de sa synthèse, nos conditions expérimentales de dépôt, l'optimisation du transport du précurseur solide utilisé puis les résultats de nos synthèses avec le réacteur Beneq TFS-200. Les propriétés structurales des films sont comparées à celles des films synthétisés avec le réacteur ASM F-120 car ces derniers sont plus épais (voir Annexe F). En conclusion, nous comparons la synthèse des films de sulfure de cuivre dans ces deux réacteurs.

4.2.2 Propriétés du matériau

Les propriétés des phases monocristallines du Cu_xS sont ici présentées et comparées à celles des couches minces déposées par ALD.

4.2.2.1 Propriétés structurales

Le sulfure de cuivre est un matériau pouvant cristalliser selon cinq phases plus ou moins riches en Cu (voir Tableau 4.1).

La phase chalcocite est notée par simplification Cu_2S car stœchiométrique ou presque. C'est une phase polymorphe cristallisant selon une structure monoclinique (αCh) ou hexagonale (βCh). Leur densité est identique et vaut $5,79 \text{ g.cm}^{-3}$ (ICCD 01-083-1462 et ICCD 026-1116). La phase djurleite est une phase chalcocite appauvrie en Cu dont les lacunes se sont réorganisées pour former une structure orthorhombique [311]. Elle est aussi appelée *low chalcocite* et sa densité vaut $5,6 \text{ g.cm}^{-3}$ [312]. La phase digénite possède une plage de composition très large, allant de $\text{Cu}_{1,73}\text{S}$ au composé stœchiométrique Cu_2S (densité de $6,1 \text{ g.cm}^{-3}$ (ICCD 01-072-1966), stable pour $T > 435 \text{ }^\circ\text{C}$). Elle est communément écrite suivant deux notations différentes : $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ ou $\text{Cu}_{7,2}\text{S}_4$. La phase anilite est notée $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$ ou Cu_7S_4 [313]. Elle sera peu

TABLE 4.1 – Phases du Cu_xS d'après le diagramme de phase de Chakrabarti et al. [310]. "T stable" correspond à l'intervalle de stabilité thermique de la phase. L'abréviation "cfc" correspond à la structure cubique à faces centrées.

Nom	Abréviation	T stable (°C)	Structure cristalline	x
Chalcocite	αCh	$[\text{T}_{amb}; 103,5]$	monoclinique	[1,99; 2]
	βCh	[103,5; 435]	hexagonale	
Djurleite	Dj	$[\text{T}_{amb}; 93]$	orthorhombique	[1,93; 1,96]
Digénite	Dg	[72; 1130]	cfc	[1,73; 2]
Anilite	An	$[\text{T}_{amb}; 75]$	orthorhombique	1,75
Covellite	Cv	$[\text{T}_{amb}; 507]$	hexagonale	1

discutée dans cette thèse car sa présence dans les films synthétisés par ALD n'a pas été relevée. La phase covellite est la seconde phase stœchiométrique. Sa structure hexagonale a une densité de $4,76 \text{ g.cm}^{-3}$ [312].

Pour $T_{dep} = 160 \text{ °C}$, seules les phases βCh (Cu_2S), Dg ($\text{Cu}_{1,87-1,78}\text{S}$) et Cv (CuS) sont stables d'un point de vue thermodynamique. La présence de la phase Dj est aussi reportée. Son apparition semble liée à la génération de lacunes de cuivre lors de l'exposition des films à l'air [308].

4.2.2.2 Propriétés électriques

Le sulfure de cuivre est un semi-conducteur dopé p. La concentration en trous est généralement supposée similaire à la concentration en lacunes de Cu [283] et peut prendre des valeurs comprises dans l'intervalle $[10^{18}; 10^{22}] \text{ cm}^{-3}$ [308]. La phase chalcocite a une concentration en porteurs libres relativement faible comparée aux autres phases. Sous sa forme monocristalline, elle vaut $7,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [314]. Pour un film polycristallin, et une couche mince déposée par ALD, elle vaut 10^{18} cm^{-3} avant exposition à l'air [308]. Elle est ainsi généralement moins conductrice que les phases possédant des lacunes de Cu. Pour des nanocristaux, la résistance carrée passe ainsi de $346 \text{ } \Omega/\text{sq}$ pour la digénite à $9 \cdot 10^6 \text{ } \Omega/\text{sq}$ pour la chalcocite [315]. Pour les couches minces, la résistivité varie selon la phase reportée : $1 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ pour la covellite [307], $[4; 60] \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ pour la digénite [309][316] et $[6; 14000] \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ pour la chalcocite [316] (voir Tableau 4.2). A titre de comparaison, la résistivité du cuivre métallique vaut $1,7 \text{ } \mu\Omega \cdot \text{cm}$ [317]. L'augmentation de T_{dep} peut contribuer à l'augmentation de la conductivité [318] ainsi que la formation d'un composé pauvre en S [314]. La mobilité du monocristal de la phase chalcocite vaut $25 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour les couches minces synthétisées par ALD, celle-ci est plus faible avec des valeurs reportées inférieures à $5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [308][309].

4.2.2.3 Propriétés optiques

De nombreux travaux ont porté sur la détermination du gap du Cu_xS . Les valeurs reportées diffèrent énormément car le Cu_xS est multiphasique et peu stable. La nature du gap de 1,2 eV pour la phase chalcocite ou la présence d'un gap indirect n'ont pas toujours fait consensus [287][319]. Une récente étude dédiée au calcul de la structure électronique du cristal de la phase Cu_2S (αCh , βCh) montre une absence

de la transition indirecte et décrit le gap minimal comme étant direct [320]. Dans les plus récents travaux expérimentaux, un gap indirect est encore souvent reporté et le gap direct varie en fonction de la composition, de l'épaisseur des couches, de la taille des domaines de cohérence mais aussi selon la forme des nanocristaux [293][315]. La réduction de la concentration en cuivre entraîne un déplacement du niveau de Fermi dans la bande de valence via l'effet Burstein-Moss. Il se caractérise par une augmentation du gap, de [0,2; 0,4] eV dans le cas d'un composé de type Cu_{2-x}S avec $x = [0,06; 0,2]$ [320]. D'après les études expérimentales, les valeurs de gap qui se dégagent par phase sont les suivantes : Cu_2S ($\approx 1,1 - 1,3$ eV) [291][308], $\text{Cu}_{1,8}$ ($\approx 1,6 - 1,8$ eV) [304][309], CuS (2 - 2,2 eV) [298] (voir Tableau 4.2).

TABLE 4.2 – Valeurs du gap des différentes phases du Cu_xS en fonction de x , référencés dans la littérature. ρ correspond à la résistivité.

Phase	Gap (eV)	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)
Chalcocite	1,2	[6; 14000]. 10^{-3}
Digénite	1,6 - 1,8	[4; 60]. 10^{-4}
Covellite	2 - 2,2	1.10^{-4}

4.2.2.4 Stabilité à l'air ambiant

Les films de Cu_xS synthétisés par ALD sont instables à l'air : leurs propriétés électriques, optiques et structurales sont altérées, au moins en surface, après quelques minutes [308]. L'augmentation du nombre de porteurs libres (trous), de la conductivité (de 10 à 200 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) et du gap est constatée, alors que la mobilité diminue légèrement. Une étude approfondie par XPS a révélé la présence d'oxygène et de disulfure (S_2)²⁻ en surface [308]. La présence d'oxydes et d'hydroxydes de cuivre est aussi suggérée, ce qui expliquerait la formation de lacunes de cuivre. Un film multiphasique, d'une composition apparentée à la djurleite ($\text{Cu}_{1,97-1,94}\text{S}$) apparaît alors dans ces conditions à la place de la phase pure de chalcocite, sauf s'il est recouvert d'une couche barrière [291][308].

4.2.3 État de l'art des conditions de synthèse du Cu_xS

Le Tableau 4.3 présente les paramètres de croissance optimaux des différentes études publiées dans la littérature dont l'objectif était la synthèse du Cu_xS par ALD. Cinq précurseurs de cuivre ont jusqu'à présent été utilisés : le $\text{Cu}(\text{thd})_2$ ¹, le $\text{Cu}_2(\text{dba})_2$ ², le CuCl ³, le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ⁴ et le $\text{Cu}(\text{dmamb})_2$ ⁵. Leurs propriétés principales sont comparées dans le Tableau E.1 en Annexe E. D'autres précurseurs de cuivre existent et sont utilisés en association d'un agent réducteur pour former du Cu métallique, utile dans le domaine de la microélectronique (voir Partie 1.3.2) [317]. La source de soufre est généralement de l' H_2S , pur ou dilué (1 %) dans de l'azote.

1. cuivre(II) bis-tétra-méthyl-heptanedionate
2. bis(N,N'-bi-sec-butylacetamidinato) bi-cuivre(I)
3. chlorure de cuivre(I)
4. cuivre(II) bis(2,4-pentanedionato) ou cuivre acétylacétonate
5. bis(diméthylamino-2-méthyl-2-butoxy) cuivre (II)

Toutefois, des précurseurs alternatifs (exemple : thioacétamide) peuvent être nécessaires pour des raisons légales.

TABLE 4.3 – Paramètres de croissance optimaux des études de synthèse du Cu_xS par ALD, publiées dans la littérature. T_s correspond à la température de la source du précurseur de Cu. T_{dep} correspond à la température optimale de la chambre de réaction. "Ph." est l'abréviation utilisée pour "phase". "Réa." est l'abréviation utilisée pour "réacteur". Si " Cu_xS " est inscrit dans la colonne "phase", cela signifie qu'un matériau multiphasique est obtenu. "P" signifie que le réacteur est un prototype construit au sein du laboratoire.

Auteurs	Réactif Cu	T_s (°C)	T_{dep} (°C)	Cycle Cu/N ₂ /H ₂ S/N ₂ (s)	Ph.	GPC (Å/cycle)	Réa.
Meester et al. [304] [321]	Cu(thd) ₂	117	[125;240]	2,5/1,5/1,5/1,5	CuS & Dg	[0,2;0,4]	P
Johansson et al. [307]	Cu(thd) ₂	115	[125;160]	0,5/1,5/0,5/1,5	CuS	0,3	F-120
Martinson et al. [303]	Cu ₂ (dba) ₂	110	130	15/15/1/10	Cu ₂ S	0,9	P
Thimsen et al. [275]	Cu ₂ (dba) ₂	160	135	x ¹ /8/1/8	Cu ₂ S	0,73	S200
Genevée [12]	CuCl	370	380	2/1,5/2/1,5	Dj		F-120
Martinson et al. [308]	Cu ₂ (dba) ₂	150	{80;135}	x ¹ /30/0,5/30	Cu ₂ S	≈ 0,57	S200
Riha et al. [291]	Cu ₂ (dba) ₂	145	130	2/20/0,1/20	Cu ₂ S		S200
Schneider et al. [309]	Cu(acac) ₂	130	[130;200]	0,3/0,5/0,3/0,5	Cu _x S	0,25	F-120
Agbenyeke et al. [318]	Cu(dmamb) ₂	60	[120;200]	2/5/1/5	Cu ₂ S	[2,2;2,4]	P

¹Le Cu₂(dba)₂ est soit transporté par pression propre pendant 5 s, soit son transport est assisté par un flux d'azote en trois étapes : 1) mise sous pression de la source ; 2) attente pour homogénéisation ; 3) pulse du mélange. Elles sont répétées cinq fois et sont de durées respectives 0,015/1/1 s.

Meester et al. ont décrit la première synthèse du Cu_xS par un dépôt chimique en phase vapeur (MOCVD et ALD) à partir de Cu(thd)₂ et H₂S [306][321]. Ils ont mis en évidence l'influence de la température de dépôt (T_{dep}) sur la cristallinité et la composition du Cu_xS formé [305]. Pour $125 < T_{dep} < 175$ °C, les réactions sont auto-limitante et la phase covellite (CuS) est générée (GPC = 0,4 Å/cycle). Dans ce cas, le cuivre n'est pas réduit et conserve son degré d'oxydation (2+). Pour $T_{dep} > 175$ °C, la phase digénite est détectée dans des films couvrants et homogènes (GPC = 0,2 Å/cycle). La décomposition du Cu(thd)₂ avec émission de thdH puis la réduction du Cu (de Cu²⁺ à Cu⁺) en surface sont suggérées par l'absence de réactions auto-limitantes et la faible stabilité thermique du précurseur de Cu.

Mettant en oeuvre un procédé avec les mêmes précurseurs, Johansson et al. ont aussi reporté la synthèse de covellite CuS. L'intervalle de température dans laquelle

la croissance est de type ALD dépend de la composition du substrat : pour SiO_2 [125 ; 140] °C et pour du verre [125 ; 160] °C ($\text{GPC} = [0,3 ; 0,5]$ Å/cycle soit $\approx 0,15$ monocouche atomique/cycle). A l'instar des travaux de Reijnen et al., ils ont détecté un changement de vitesse de croissance au-delà des températures maximales de ces intervalles. Cependant, ils ne suggèrent pas un changement de la composition à haute température (absence de digénite) mais une modification de l'orientation cristalline préférentielle et du mode de croissance (cristallites en forme de colonne (hautes T) vs particules sphériques (basses T)).

La phase chalcocite (Cu_2S) a été obtenue par ALD, à partir de l' H_2S et du $\text{Cu}_2(\text{dba})_2$ par Martinson et al. [303]. Leur déduction se base sur des caractérisations structurales et optiques, corroborant de précédents résultats de synthèse du Cu_2S hexagonal (ICCD 026-1116) [319]. Ils affirment avoir obtenu un composé cristallin, stœchiométrique et dopé p (10^{17} cm^{-3}). Le précurseur $\text{Cu}_2(\text{dba})_2$ a l'avantage de contenir un atome de Cu de degré d'oxydation (1+). Il n'a donc pas besoin d'être réduit lors de la synthèse du Cu_2S . Cependant, il est onéreux et nécessite une température négative pour sa conservation. Sa pression de vapeur saturante est faible (0,2 Torr à 95 °C) mais suffisante pour un procédé ALD. Un temps de pulse très long (15 s en mode pression propre) est requis pour atteindre la saturation lors de la croissance du matériau dans un réacteur prototype ($\text{GPC}_{max} = 0,94$ Å/cycle), pour $T_{source} = 110$ °C. Le mode booster a plus tard été utilisé pour transporter le précurseur $\text{Cu}_2(\text{dba})_2$ dans un réacteur Cambridge Nanotech Savannah S200 [275][308]. De plus, la température de la source a été substantiellement augmentée pour atteindre 150-160 °C. Comme l'illustre leur expérience, vouloir reproduire la synthèse d'un matériau dans un nouveau réacteur nécessite des ajustements dans le procédé (températures, mode et temps de transport des précurseurs). Finalement, Riha et al. de la même équipe ont réussi à synthétiser du Cu_2S , à partir d'un programme défini avec un temps de pulse court (2 s) pour le $\text{Cu}_2(\text{dba})_2$, transporté en mode pression propre [291].

Genevée a synthétisé du Cu_xS caractérisé comme étant de la digénite, avec le précurseur halogénure CuCl , dans un réacteur ASM F-120 [12]. Cependant, ce précurseur nécessite des températures élevées pour son évaporation ($T_{source} > 350$ °C) et contient du Cl, source de production d' HCl . Ces caractéristiques le rendent non adapté à une utilisation dans un réacteur en acier inoxydable tel que le Beneq TFS-200.

Schneider et al. ont démontré la synthèse de sulfure de cuivre à partir du $\text{Cu}(\text{acac})_2$, avec un GPC d'environ 0,25 Å/cycle dans la fenêtre ALD [130 ; 200] °C [309]. Les films minces (10 nm) apparaissent multiphasiques d'après la DRX et la composition mesurée par EDS : $[\text{Cu}]:[\text{S}] = 1,5$. Dans les films plus épais (> 100 nm), seule la phase digénite est identifiée par DRX et EDS : $[\text{Cu}]:[\text{S}] = [1,9 ; 1,95]$. Le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ a l'avantage de pouvoir s'évaporer à basse température (dès 110 °C pour $P = 2$ mbar [322], sans laisser de résidus, voir analyse thermogravimétrique en Annexe E).

Plus récemment, le $\text{Cu}(\text{dmamb})_2$ a été employé par Agbenyeke et al. pour synthétiser du Cu_xS . Il s'agit d'un précurseur liquide à T_{amb} , avec une $P_{vap\ sat}$ de 0,9 Torr à 75 °C [318], lui permettant d'être évaporé à une température inférieure à

100 °C. Cette équipe a constaté un très haut GPC, atteignant 2,4 Å/cycle avec leur programme optimisé, pour un dépôt à une $T_{dep} = [150 ; 200]$ °C. A l'aide d'outils de caractérisation, ils mettent en évidence la formation de la phase chalcocite pour $T_{dep} = [100 ; 200]$ °C (XRD, présence de Cu^+ , composition stœchiométrique Cu_2S , gap de 1,2 eV), malgré une forte concentration en porteurs libres ($[4.10^{19} ; 10^{21}] \text{ cm}^{-3}$).

Pour notre étude, le précurseur $\text{Cu}(\text{acac})_2$ a été choisi, en combinaison avec l' H_2S , car il a déjà permis de synthétiser le ternaire CuInS_2 [80].

4.2.4 Conditions expérimentales

4.2.4.1 Dépôt de couches minces de Cu_xS par ALD

TABLE 4.4 – Conditions expérimentales pour le dépôt ALD du Cu_xS .

Réacteur	Beneq TFS-200
Substrats utilisés	Verre borosilicate (boro) 1 ou 3 mm, Si (100)
Précurseurs	$\text{Cu}(\text{acac})_2$ (T_{source}) et H_2S (T_{amb})
T_{source} (°C)	140 ; 150
Mode de transport $\text{Cu}(\text{acac})_2$	Combiné
Masse $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (g)	2
Séquence ALD	$[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$
Programme optimal (s)	$x^1/5/0,5/5$ s
T_{dep} (°C)	160

$^1x = [0,5/0,2/0,5/10/0,5]$, voir détails Partie 4.2.5.1

Le Tableau 4.4 présente les paramètres fixes des conditions expérimentales du dépôt de Cu_xS dans le réacteur Beneq TFS-200. Le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (STREM Chemicals, pureté de 98+ %) et l' H_2S (Air Liquide, pureté 99,5 %) ont respectivement été utilisés en tant que source de cuivre et de soufre. Une masse initiale de 2 g de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ était utilisée pour nos dépôts journaliers. Elle permet de couvrir la surface de la coupelle placée dans la source solide et était suffisante pour réaliser nos dépôts. Avec le réacteur Beneq TFS-200, des films ultraminces ont été synthétisés à $T_{dep} = 160$ °C et caractérisés. Certaines de leurs propriétés sont comparées à celles des films plus épais synthétisés avec le réacteur ASM F-120 (voir Annexe F). Dans le réacteur Beneq TFS-200, les mécanismes de croissance ont aussi été suivis par microbalance à quartz.

4.2.4.2 Mesures *in situ* avec la microbalance à quartz (QCM)

La QCM installée dans le réacteur Beneq TFS-200 a permis l'étude des mécanismes de croissance du Cu_xS . Les paramètres propres à ce matériau (densité et impédance acoustique), rentrés initialement dans la base de données du logiciel de Colnatec, sont les suivants : $d = 4,6 \text{ g/cm}^3$ et $Z = 0,82$ (covellite). Elles n'ont pas été

modifiées au cours de nos travaux, car les phases en présence dans les films synthétisés nous étaient encore méconnues. Comme expliqué dans le Chapitre 1, la densité et l'impédance acoustique sont des constantes prises en compte dans le calcul de détermination de l'épaisseur (équation de Sauerbrey modifiée 1.19). La présence d'une ou plusieurs phases différentes de la phase covellite engendrerait ainsi une erreur entre l'épaisseur calculée par le logiciel et celle réellement déposée. Ultérieurement à ces enregistrements, nous avons pu déterminer une valeur moyenne de la densité des films synthétisés dans le réacteur Beneq TFS-200. Celle-ci vaut : $d_{moy} = 5,52 \pm 0,27 \text{ g/cm}^3$, ce qui est proche de la densité de la digénite de formule $\text{Cu}_{7,2}\text{S}_4$ ($d = 5,61 \text{ g/cm}^3$, ICCD 01-072-1966). En faisant l'hypothèse que, quelque soit leur épaisseur, les films déposés sur la QCM aient cette densité, nous avons corrigé les enregistrements par cette formule :

$$e_{corr} = e_{enregistrée} * \frac{4,6}{5,52} \quad (4.1)$$

L'impédance acoustique, en revanche, n'a pas été corrigée par manque d'information sur la ou les phases en présence. A l'avenir, avec une connaissance plus approfondie du matériau, il serait judicieux d'utiliser des paramètres les plus proches des films déposés, soit pour la phase chalcocite hexagonale : $d = 5,8 \text{ g/cm}^3$ et $Z = 0,67$, soit pour la phase djurleite orthorhombique : $d = 5,6 \text{ g/cm}^3$ et $Z = 0,69$ [181].

Les courbes enregistrées représentent soit la variation d'épaisseur, soit la variation de la masse surfacique en surface de la QCM. La précision des valeurs de masse ou d'épaisseur données au cours de l'analyse a été améliorée en calculant la moyenne sur les 10 derniers points de l'étape discutée (ex : la masse acquise à la fin de la purge de l' H_2S correspond à la moyenne des 10 derniers points mesurés avant la fin de la purge de l' H_2S). Il est à noter que la durée réelle des programmes ALD du Cu_xS est plus courte (d'environ 5 %) que la durée théoriquement prévue (voir Annexe G).

4.2.4.3 Caractérisations

Les caractérisations *ex situ* ont été effectuées sur des échantillons de Cu_xS non protégés par une couche de passivation. Les propriétés des films obtenus peuvent ainsi être comparées à celles des films reportés dans la littérature et synthétisés dans le réacteur ASM F-120 [309]. Leur altération est toutefois possible avant leur caractérisation car le Cu_xS s'oxyde rapidement à l'air [308]. Le dépôt d'une fine couche protectrice d' Al_2O_3 immédiatement après leur synthèse, aurait ainsi pu être envisagé [308].

4.2.5 Optimisation du transport du précurseur solide $\text{Cu}(\text{acac})_2$

Dans cette partie, pour des dépôts dans le réacteur Beneq TFS-200 avec le précurseur $\text{Cu}(\text{acac})_2$, nous discutons du choix des paramètres suivants :

- le mode de transport
- la température de vaporisation (T_{source})

4.2.5.1 Mode de transport

La mise au point a nécessité de nombreuses expériences (décrites ci-dessous) et ont abouties au choix du mode de transport dit "combiné" (décrit par les Figures 4.1), particulièrement adapté pour les précurseurs de faible volatilité comme le $\text{Cu}(\text{acac})_2$. L'étape du pulse du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ est alors divisé en cinq étapes : $[t_1/t_2/t_3/ t_4/t_5]$ (mis en évidence dans la suite du chapitre par des crochets, voir Partie 1.5.3.2).

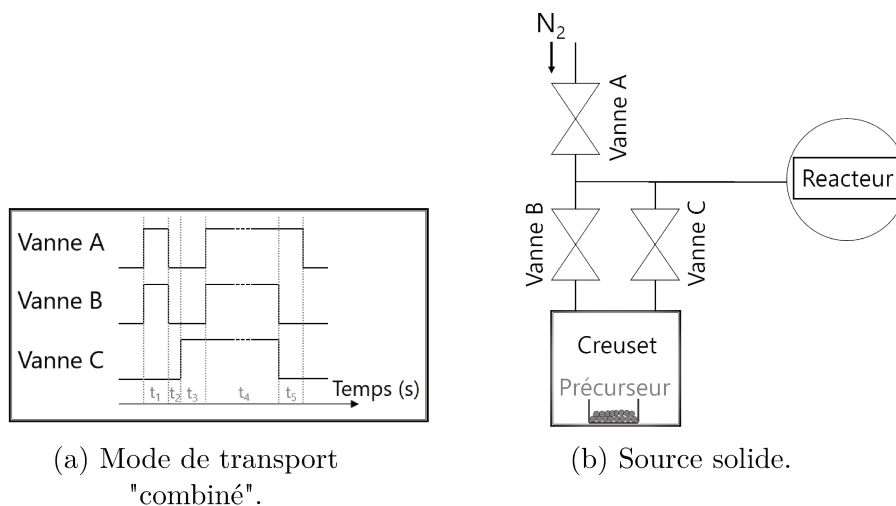


FIGURE 4.1 – (a) Schéma illustrant le fonctionnement du mode de transport "combiné" utilisé lors du pulse du $\text{Cu}(\text{acac})_2$. (b) Schéma de la source solide indiquant la position des électrovannes.

Les premières expériences ont consisté en la répétition de pulses de $\text{Cu}(\text{acac})_2$, transporté selon différents modes (voir Partie 1.5.3.2) :

- Mode "booster" avec les temps du pulse : $[0,5/1]$ s
- Mode "booster assisté" avec les temps du pulse : $[0,5/0,15/1/0,5]$ s
- Mode "combiné" avec les temps du pulse : $[0,5/0,15/0,5/0,5/0,5]$ s

La masse évaporée et transportée était déterminée à la fin de chaque expérience par pesée. Pour comparer les modes de transport, la vanne C (reliant le creuset à la chambre de réaction) était ouverte sur une durée identique (10 minutes). La Figure 4.2(a) présente la masse évaporée de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ en fonction du mode de transport, pour trois températures de source (T_{source}). On observe une croissance linéaire de la masse, ce qui illustre l'amélioration de la volatilité du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ quand T_{source} augmente. La masse évaporée et ayant quittée la source est plus ou moins la même, quelque soit le mode de transport utilisé, pour $T_{\text{dep}} = 130$ °C et 140 °C. On observe cependant une distinction à 150 °C car le mode "booster" présente une masse évaporée plus faible que les deux autres modes. L'absence de temps de circulation de l'azote dans la ligne pour finir le pulse avec ce mode pourrait expliquer cette distinction.

D'autres expériences ont consisté en l'étude du transport du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ avec la QCM. Des expériences de dépôt du Cu_xS ont alors été conduites ($T_{\text{source}} = 140$ °C ;

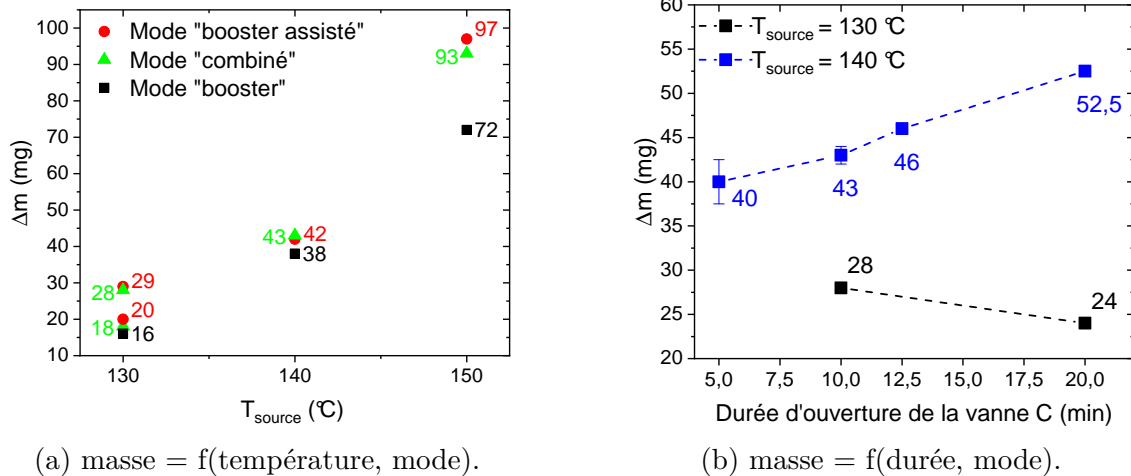


FIGURE 4.2 – Variation de la masse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ évaporée et transportée hors de la source en fonction de T_{source} et (a) du mode de transport (pour une durée d'ouverture de la vanne C de 10 min); (b) de la durée d'ouverture de la source (vanne C) (avec le mode de transport "combiné").

$T_{\text{dep}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$), en utilisant différents modes de transport du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et l'épaisseur déposée *in situ*, mesurée. Elles permettent les observations et les conclusions suivantes :

1. Avec le mode de transport "combiné", le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ est transporté jusque la QCM. En effet, l'épaisseur varie lorsque le programme $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,15/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s est utilisé (voir Partie 4.2.6).
2. Avec le mode de transport "combiné", si le temps de pulse du programme est plus court (1 seconde) : $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,15/0,5/0,5/0,5]$ s, les variations d'épaisseur observées sur la QCM sont nulles ou très faibles et bruitées.
3. Avec le mode de transport "pression propre", le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ n'est pas transporté jusque la QCM. En effet, l'épaisseur ne variait pas lorsqu'un pulse non assisté de 5 secondes était utilisé (programme $\text{Cu}(\text{acac})_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = 5/20/1/5$ s).
4. Avec le mode de transport "booster assisté", le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ n'est pas transporté jusque la QCM. En effet, l'épaisseur ne variait pas lorsque le programme $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,2/5/2]/20/1/5$ s était utilisé.

Le résultat de l'essai avec le mode "booster assisté" est assez surprenant. En effet, les expériences utilisant la pesée de la source pour déterminer la quantité de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ transporté ("premières expériences" décrites plus haut) ont mis en évidence une évaporation (perte de masse) quand ce mode est utilisé. La combinaison de ces deux résultats permet seulement d'affirmer que le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ n'est pas transporté jusque la QCM qui est positionnée près de l'évacuation des gaz dans la chambre de réaction. La distribution du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ transporté via ce mode n'est ainsi pas homogène.

On en conclut que pour $T_{\text{source}} = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T_{\text{dep}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ a besoin d'être assisté par un flux d'azote passant à travers la source solide (mode "combiné") pour être transporté jusque la QCM. Un temps de pulse long (10,5 s) est également nécessaire pour transporter une quantité suffisante de précurseur. Cela n'est pas propre au $\text{Cu}(\text{acac})_2$ puisque le précurseur $\text{Cu}_2(\text{dba})_2$ requiert aussi un temps de pulse long avant la visualisation d'une croissance [303][308].

4.2.5.2 Température de vaporisation

Le chauffage de la source solide doit permettre le transport d'une quantité suffisante de précurseur pour saturer la chambre de réaction sans que le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ se décompose. Pour déterminer la température optimale de vaporisation (T_{source}), plusieurs expériences ont été menées :

1. en fonction de T_{source} , détermination de la quantité de précurseur transportée.
2. en fonction de T_{source} et de T_{dep} , étude de la décomposition du précurseur.

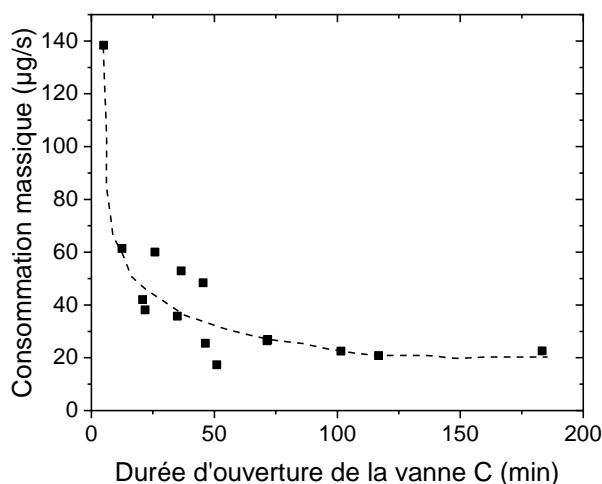


FIGURE 4.3 – Consommation massique du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ en fonction de la durée d'ouverture de la vanne C (soit de la source). Cette courbe montre une tendance générale. Chaque point représente la masse évaporée calculée à partir d'une pesée de la coupelle placée dans la source solide et contenant la poudre de $\text{Cu}(\text{acac})_2$. La durée d'ouverture de la vanne C est calculée en fonction du nombre de cycles et des temps de pulse utilisés depuis la précédente pesée (généralement une pesée est effectuée à chaque fin de journée lorsque la poudre est remplacée). T_{source} est majoritairement égale à $140\text{ }^\circ\text{C}$ et T_{dep} majoritairement égale à $\{160; 200\}\text{ }^\circ\text{C}$. La courbe en pointillées est un guide pour les yeux.

La Figure 4.2(b) présente la masse évaporée et transportée lors du pulse du $\text{Cu}(\text{acac})_2$, avec le mode "combiné", pour différentes durées d'ouverture de la vanne C et deux T_{source} (130 et $140\text{ }^\circ\text{C}$). Un transport efficace doit se caractériser par une augmentation linéaire de la masse évaporée en fonction de la durée d'ouverture. C'est le cas quand $T_{\text{source}} = 140\text{ }^\circ\text{C}$ mais pas quand $T_{\text{source}} = 130\text{ }^\circ\text{C}$. Cette dernière température n'est ainsi pas suffisante pour évaporer du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans les conditions de pression régnant à l'intérieur du creuset. Pour $T_{\text{source}} = 140\text{ }^\circ\text{C}$, la fonction mathématique décrivant la droite obtenue est de type affine : $y = 0,83x + 35,8$. Le coefficient directeur est inférieur à 1 donc la masse transportée semble légèrement diminuer en fonction de la durée d'ouverture. De plus, l'ordonnée à l'origine est supérieure à 0, ce qui démontre un transport élevé du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ lors des cinq premières minutes d'ouverture de la vanne C. En effet, d'après des pesées régulières permettant de connaître la masse évaporée, on voit que la consommation massique par seconde diminue quand la durée d'ouverture de la vanne C augmente (voir Figure 4.3). Elle passe de $140\text{ }\mu\text{g/s}$ pour une durée d'ouverture de 5 minutes avant pesée, à $20\text{-}23\text{ }\mu\text{g/s}$ pour des durées supérieures à 100 minutes (équivalent à des utilisations

longues de la source solide dans une même journée). Premièrement, on sait que le temps de chauffe initial pour stabiliser la source en température est long. Ainsi, il permet probablement de saturer le creuset en $\text{Cu}(\text{acac})_2$ gazeux avant le premier pulse. On peut supposer que ce n'est pas le cas ensuite, entre chaque pulse durant nos expériences. Deuxièmement, on suppose qu'il y a une augmentation progressive de la pression dans la source solide. L'azote aidant au transport remplit la source lors de chaque pulse mais celui-ci n'est peut-être pas entièrement évacué. Il est donc possible que cette augmentation de pression réduise progressivement la quantité de précurseur volatilisé, donc transportée, entre chaque pulse.

Pour vérifier ces hypothèses, plusieurs expériences ont été menées lors d'un dépôt de Cu_xS , suivi par QCM :

- des pauses ont été effectuées, respectivement de 10 et 20 minutes, afin de laisser le temps à la source solide de se remplir en $\text{Cu}(\text{acac})_2$ gazeux.
- la source solide a été ouverte afin de laisser les gaz s'échapper ($\text{Cu}(\text{acac})_2 + \text{N}_2$) puis refermée et nous avons attendu 30 minutes pour laisser le temps à la source de se remplir à nouveau, en estimant ce temps suffisant pour atteindre la saturation de la source en $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (g).

Au redémarrage du dépôt, les variations de la masse surfacique ont été enregistrées et les 7 premiers cycles sont indiqués sur la Figure 4.4. On constate une amélioration du gain massique par cycle (ou MGPC pour *Mass Gain Per Cycle*) après la première pause de 10 min. Le gain massique lors des premiers cycles de ce dépôt diminue progressivement, de $16,8 \text{ ng/cm}^2$ (1^{er} cycle) à $11,3 \text{ ng/cm}^2$ (7^{ème} cycle), avant de se stabiliser à $[11 ; 13] \text{ ng/cm}^2$ (non montré), contre $[6 ; 8] \text{ ng/cm}^2$ mesuré lors des cycles de la croissance initiale. Les MGPC mesurés pour les deux dépôts suivants (pause de 20 min et vide de la source + pause de 30 min) sont similaires ($[11 ; 13] \text{ ng/cm}^2$).

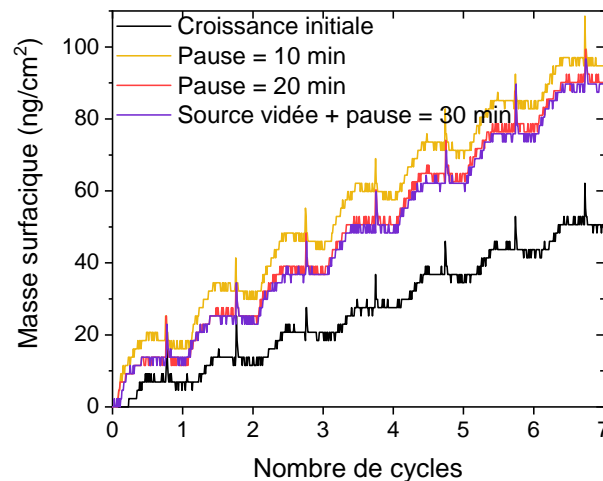


FIGURE 4.4 – Variation de la masse surfacique en fonction du nombre de cycles, pour un dépôt de Cu_xS , avec le programme $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,2/0,5/10/0,5]/5/0,5/5 \text{ s}$, avec $T_{\text{source}} = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ et avec $T_{\text{dep}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$. La "croissance initiale" correspond à une croissance sur un substrat déjà couvert par du Cu_xS .

La pause a été bénéfique pour le MGPC, ce qui nous permet de supposer que la source solide n'était plus saturée en gaz lors des cycles de la "croissance initiale". En

effet, la quantité de précurseur transportée n'était pas suffisante pour saturer la surface du dépôt. L'évacuation de tous les gaz ("source vidée"), dont l'azote, n'a pas eu d'influence sur le MGPC. Ainsi, l'augmentation de pression due à l'azote ne semble pas contribuer à une réduction suffisante de la quantité de précurseur volatilisé et transportée entre chaque pulse pour qu'elle soit visible lors de la croissance. Cette réduction pourrait seulement être visible après un grand nombre de cycles.

Il est important de garder en tête pour la suite du chapitre que la quantité de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ transportée n'est pas constante tout au long du dépôt, avec les conditions de transport utilisées (programme : $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,2/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s).

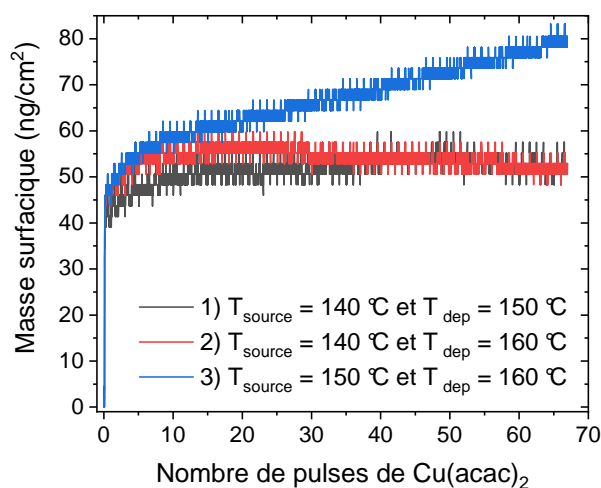


FIGURE 4.5 – Variation de la masse surfacique en fonction du nombre de pulses de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (programme $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2 = [0,5/0,2/0,5/10/0,5]/10,5$ s), de T_{source} et de T_{dep} . Entre chaque test, la QCM a été passivée par un dépôt de 10 nm d' Al_2O_3 .

D'après la Figure 4.2(a), pour $T_{\text{source}} = 140$ °C, la masse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ évaporée vaut 43 mg avec le mode "combiné" (soit $n = 0,16$ mmol) alors qu'elle vaut 93 mg pour $T_{\text{source}} = 150$ °C (soit $n = 0,36$ mmol). Cette dernière température semble préférable car elle permet d'évaporer une quantité molaire similaire à celle de $\text{In}(\text{acac})_3$ (environ 0,3 mmol pour une même durée d'ouverture de la vanne C, voir Partie 3.2.4). Il est cependant essentiel de vérifier si le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ se décompose à ces températures. Avant de choisir la T_{source} optimale, la potentielle décomposition du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ a donc été étudiée pour ces deux T_{source} (140 et 150 °C) et pour deux T_{dep} (150 et 160 °C). Dans une chambre de réaction et sur une QCM passivées par 10 nm d' Al_2O_3 , des pulses de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ transporté avec le mode "combiné" ont été répétés (voir Figure 4.5 et Tableau 4.5).

Lors des trois essais effectués, le gain de masse surfacique mesuré par la QCM est principalement obtenu lors du premier cycle. Pour les essais 1 et 2, un léger gain est obtenu lors des cycles suivants puis la masse surfacique se stabilise autour de [51 ; 53] ng/cm^2 et stagne. La saturation des groupements hydroxydes en surface est supposée expliquer ce gain massique. Dans le cas de l'essai 3, le gain de masse est faible mais non nul lors de tous les pulses suivant le 1^{er} cycle. Cela semble caractéristique d'une décomposition du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ lorsque $T_{\text{source}} = 150$ °C mais elle serait minime (+ 28,4 ng/cm^2 en 67 cycles par rapport à la masse surfacique correspondant à la saturation de surface lors de l'essai 2). La décomposition ne semble pas avoir lieu

TABLE 4.5 – Test de décomposition du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ en répétant 67 fois le programme $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2 = [0,5/0,2/0,5/10/0,5]/10,5$ s pour différentes températures de source (T_{source}) et de réacteur (T_{dep}).

Essai	T_{source} (°C)	T_{dep} (°C)	Gain 1 ^{er} cycle (ng/cm ²)	Gain final (ng/cm ²)
1	140	150	40,9	51,5
2	140	160	45,8	52,2
3	150	160	46,2	80,6

dans la source solide puisqu'aucune altération visible de la poudre n'est à constater suite à ces trois expériences. De précédentes études dans le réacteur ASM F-120 ont montré que le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ se décompose partiellement lorsqu'il est chauffé dans la nacelle à 150 °C, ce qui contredit l'analyse thermogravimétrique (voir Annexe E). Comme les produits de décomposition du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (voir annexe E) sont difficiles à nettoyer, le risque de boucher les lignes de transport dans le réacteur Beneq TFS-200 en utilisant $T_{\text{source}} = 150$ °C semblait important. Ainsi, sauf quelques exceptions, la majorité des expériences ont été conduites avec $T_{\text{source}} = 140$ °C.

4.2.5.3 Conclusion

D'après nos travaux d'optimisation, nous avons choisi les conditions de transport suivantes :

- mode de transport : combiné avec le programme $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/x/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s avec $x = 0,15$ ou $0,2$ s
- $T_{\text{source}} = 140$ °C
- $T_{\text{dep}} = 160$ °C

Nos tests ont cependant montré que la quantité de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ transportée n'est pas constante tout au long du dépôt (voir Figure 4.3). Une baisse de la saturation de surface lors de la croissance des films est démontrée par nos mesures QCM (voir Figure 4.4). Cela semble lié à la faible volatilité du précurseur (à $T_{\text{source}} = 140$ °C), qui nécessite un long temps pour saturer la source solide en espèces gazeuses.

4.2.6 Étude des mécanismes de croissance

4.2.6.1 Cas théorique, idéal

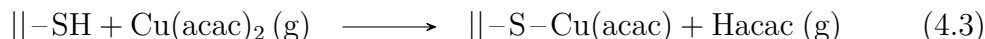
Le sulfure de cuivre déposé par ALD avec les précurseurs $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et H_2S , peut présenter un état multiphasique [309], ce qui rend difficile la détermination des réactions de sa formation. Par simplification, nous discuterons seulement ici des réactions globales de formation des composés stœchiométriques, soit la covellite CuS et la phase de formule Cu_2S (chalcocite ou digénite).

Dans le cas de la formation idéale (sans incorporation d'impuretés) de la covellite, on peut supposer la réaction globale suivante :



Elle peut se décomposer en deux équations décrivant les réactions de surface lors de chaque pulse :

- Lors du pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$, on suppose que le précurseur réagit avec un groupement thiol en surface. L'échange entre l'hydrogène du groupement thiol et un ligand "acac" du précurseur de cuivre génère une désorption d'une molécule d'acétylacétone (Hacac), sous-produit de la réaction :



avec || désignant la surface.

- Lors du pulse d' H_2S , on suppose que le co-réactant réagit avec le ligand "acac" restant en surface, qui est alors relaxé sous la forme d'Hacac gazeux.

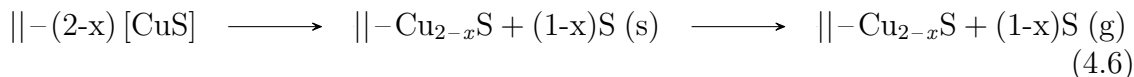


Pour la réaction globale, un ratio de réaction peut être calculé à partir des masses molaires des composés :

$$R_s = \frac{M(\text{CuS})}{M(\text{Cu}(\text{acac})_2) - k M(\text{Hacac})} = \frac{95,6}{261,5 - 100} = 0,59 \quad (4.5)$$

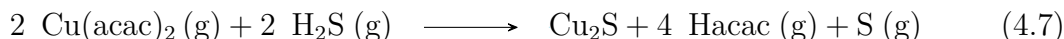
avec k correspondant au nombre de ligands désorbés lors du pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$, dans le cas de la synthèse du CuS , il est égal à 1. Ce ratio théorique est ultérieurement comparé aux ratios obtenus en conditions expérimentales.

La formation d'une autre phase, riche en cuivre, du type Cu_{2-x}S avec $x = [0; 1[$ suppose de passer par une étape de réduction du cuivre. En cours de dépôt, elle peut mener à la conversion d'une phase stœchiométrique pauvre en cuivre (comme CuS (covellite)) à une phase riche en Cu telle que présentée par l'équation suivante :



Cette équation est légèrement endothermique ($\Delta G = 17 \text{ kJ/mol}$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ pour $x = 0$ [323]) mais la conversion peut se faire grâce à l'évaporation irréversible du soufre. La chaleur apportée par le réacteur ALD peut suffire pour évaporer le soufre qui est un élément à faible température de fusion ($T_f = 115,21 \text{ }^\circ\text{C}$). Schneider et al. ont d'ailleurs montré qu'un recuit interne au réacteur permet la conversion d'un film de Cu_xS multiphasique en un film de phase digénite [309], suggérant l'évaporation de soufre via le mécanisme réactionnel décrit par l'équation 4.6. Cette conversion n'a fonctionné que sous l'action de pulses cycliques d' H_2S (pulse H_2S /purge $\text{N}_2 = 0,3/1,3 \text{ s}$), ce qui souligne l'importance d'un nouvel apport dans le dépôt, soit en hydrogène, soit en soufre.

En se basant sur ce possible processus de réduction, la réaction globale de formation du Cu_2S suivante est suggérée :



Les mécanismes réactionnels détaillés peuvent être complexes et aucune étude reportée dans la littérature, à notre connaissance, n'en fait mention. Le ratio de cette réaction peut se calculer de la manière suivante :

$$R_s = \frac{M(\text{Cu}_2\text{S})}{2 M(\text{Cu}(\text{acac})_2) - k \times M(\text{Hacac}) - M(\text{S})} = \frac{159,1}{523 - k \times 100 - 32,1} \quad (4.8)$$

TABLE 4.6 – Ratios de réaction R_s de la réaction globale de formation du Cu_2S , pour plusieurs valeurs de k , soit le nombre de ligand désorbé lors du pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

k	0	1	2	3	4
R_s	0,32	0,41	0,55	0,83	1,75

avec $k = [0; 4]$. En fonction du nombre de ligand désorbé à chaque étape (pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ou pulse d' H_2S), la valeur de ce ratio théorique diffère (voir Tableau 4.6). Il est ultérieurement comparé aux ratios obtenus en conditions expérimentales.

Au regard des résultats expérimentaux, nous discuterons des mécanismes réactionnels possibles et des phases supposées en présence.

4.2.6.2 Cas expérimental, dépôt sur un substrat d' Al_2O_3

Nous avons enregistré la croissance du Cu_xS sur un substrat d' Al_2O_3 avec les paramètres suivants : programme $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,2/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s, $T_{\text{source}} = 140$ °C et $T_{\text{dep}} = 160$ °C. Comme discuté dans le Chapitre 3 (voir Partie 3.2.5.2.2), la passivation de surface entre chaque dépôt permet d'atténuer l'influence des groupements métalliques présents initialement dans la chambre (parois, QCM,...) sur la réaction. A défaut, le signal enregistré par la QCM peut correspondre à un autre phénomène que celui de la croissance du Cu_xS . Dans le cas de l'utilisation du $\text{Cu}_2(\text{dba})_2$, Thimsen et al. ont déposé 200 cycles d' Al_2O_3 (environ 20 nm) entre chaque dépôt afin d'inhiber des mécanismes d'échanges surfaciques et assurer une meilleure reproductibilité à leurs expériences [131]. Pour s'assurer d'une bonne passivation lors de notre expérience, nous avons déposé une épaisseur d'environ 50 nm d' Al_2O_3 .

L'épaisseur du film a été suivie sur 200 cycles (voir Figure 4.6(a)) et présente une variation non linéaire. Dans un premier temps, le gain d'épaisseur par cycle (GPC) augmente progressivement jusqu'à atteindre une valeur constante d'environ $0,62$ Å/cycle (déterminée par régression linéaire). A partir du $65^{\text{ème}}$ cycle environ, le GPC diminue jusqu'à atteindre un point d'inflexion au $77^{\text{ème}}$ cycle (voir Figure 4.6(d)) au cours duquel le pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ génère un important gain de masse ($34,7$ ng/cm² équivalent à $0,53$ Å). Après ce $77^{\text{ème}}$ cycle, le GPC de $0,53$ Å/cycle diminue jusqu'à une valeur d'environ $0,18$ Å/cycle puis augmente à nouveau pour atteindre une valeur stable de $0,51$ Å/cycle. Ces variations du GPC tout au long du dépôt pourraient traduire une instabilité du flux, comme mis en évidence dans la Partie 4.2.5. D'ailleurs, d'autres expériences (non montrées ici) présentent un ralentissement et/ou une annulation des variations d'épaisseur après un certain nombre de cycles, sans que cela soit encore expliqué.

La Figure 4.6(b) représente un cycle moyenné entre le $190^{\text{ème}}$ et le $199^{\text{ème}}$ cycle. Elle permet d'étudier l'aspect d'un cycle sur une partie de la croissance qui est rapide et approximativement régulière ($\text{GPC} = 0,54 \pm 0,03$ Å/cycle). On constate qu'un pulse long de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ est nécessaire puisque l'épaisseur varie tout au long des 10,5 secondes de pulse. Il pourrait même être allongé afin d'améliorer l'état de saturation de surface. De plus, cette variation est lente, contrairement à celle générée par un pulse d' $\text{In}(\text{acac})_3$ (voir Partie 3.2.5.2.2). Ce phénomène est dû à la faible volatilité du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ à $T_{\text{source}} = 140$ °C (voir Partie 4.2.5). Toujours d'après

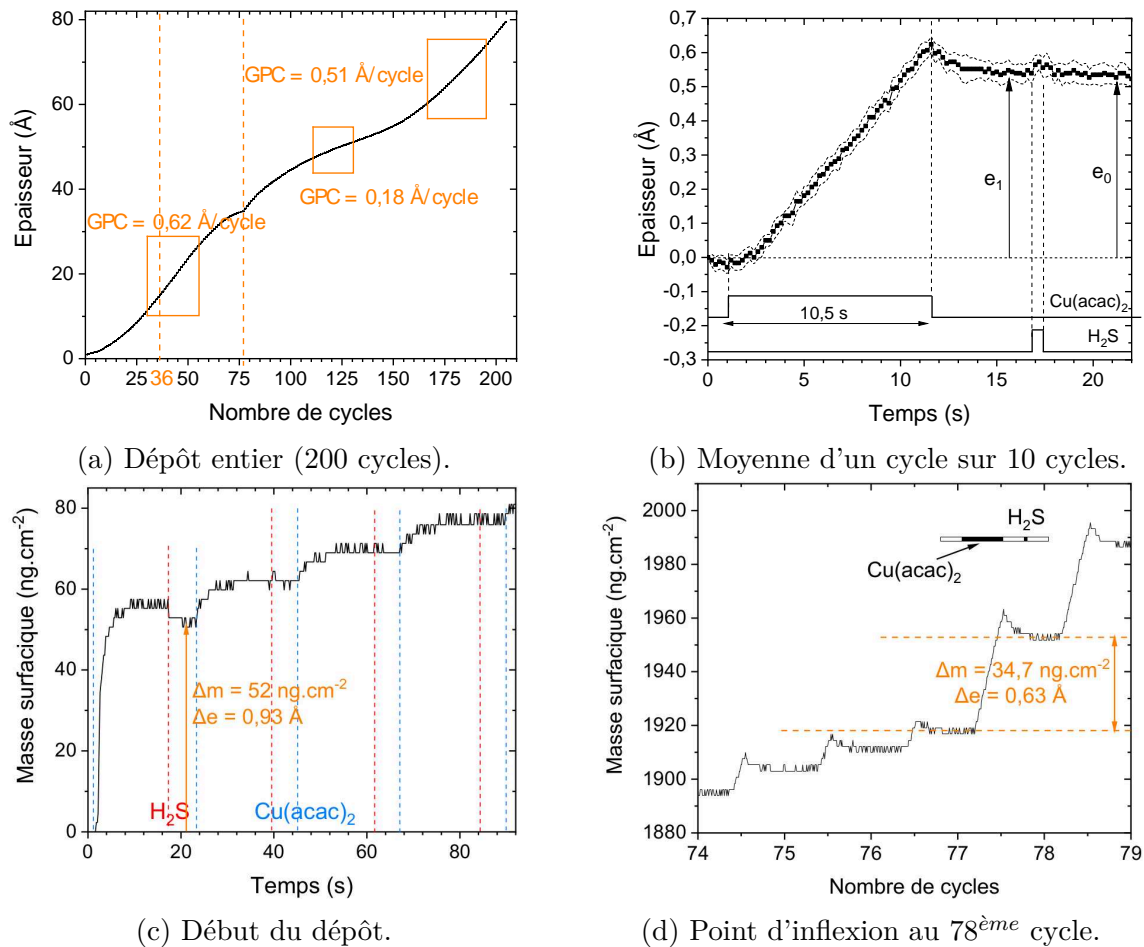


FIGURE 4.6 – Mécanismes de croissance du Cu_xS , de programme $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,2/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s répété 200 fois, pour $T_{\text{source}} = 140$ °C, $T_{\text{dep}} = 160$ °C, sur un substrat d' Al_2O_3 d'environ 50 nm d'épaisseur, (a) sur 205 cycles, (b) moyenne d'un cycle sur 10 cycles ([190 ; 199]^{ème} cycle); (c) début du dépôt; (d) autour du point d'inflexion.

la Figure 4.6(b), le pulse d' H_2S entraîne une augmentation puis une diminution de l'épaisseur de valeurs approximativement similaires. Cette variation locale n'a ainsi qu'un très faible impact sur l'épaisseur du dépôt. D'après les mécanismes de croissance théoriquement estimés pour la formation du CuS , la désorption de ligands lors de cette étape devrait entraîner une diminution de l'épaisseur mesurée par la QCM, ce qui n'est pas le cas. La faible variation d'épaisseur lors de pulse pourrait alors être caractéristique de la formation d'un composé riche en cuivre. En effet, d'après le ratio de réaction du Cu_2S (équation 4.8), pour une certaine valeur de k , c'est-à-dire du nombre de ligands désorbés lors du pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$, on peut retrouver un ratio proche de 1, correspondant à une absence de variation d'épaisseur lors des étapes de pulse et purge de l' H_2S . Pour être exact, le ratio expérimental de réaction est égal à :

$$R_{\text{exp}} = \frac{e_0}{e_1} = \frac{0,535}{0,541} = 0,98 \quad (4.9)$$

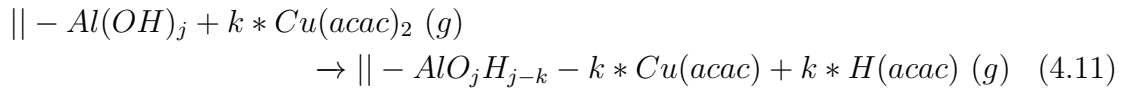
On retrouve cette valeur pour le ratio théorique en choisissant k égal à 3,29, d'après

le calcul suivant :

$$k = \frac{R_s (2 M(Cu(acac)_2 - M(S))) - M(Cu_2S)}{R \times M(Hacac)} = 3,29 \quad (4.10)$$

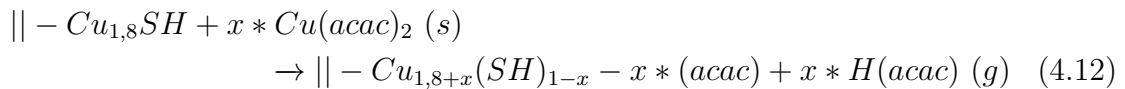
Ainsi, le mécanisme de croissance observé expérimentalement se rapproche plus de la formation du Cu_2S que de celle du CuS . On estime à 3,29 le nombre de ligands $Hacac$ désorbé lors du pulse de $Cu(acac)_2$, et dans le cas idéal d'une absence d'incorporation d'impuretés, à 0,71 ligand désorbé lors du pulse de H_2S .

Le premier cycle affiche un gain massique beaucoup plus grand que les cycles suivants (voir Figure 4.6(c), environ 52 ng/cm^2 soit $0,93 \text{ \AA}$), ce qui est caractéristique d'une croissance assistée par le substrat [84]. Ici, cette amélioration de la croissance n'affecte que le premier cycle et est donc probablement liée à l'état de surface initial et plus précisément au nombre de sites d'adsorption en surface du dépôt passivant d' Al_2O_3 . Ceux-ci sont des groupements hydroxydes, de sorte que la réaction de surface peut-être (avec $k \leq j$, deux entiers naturels) :



On constate aussi que seul le premier pulse d' H_2S entraîne une variation de la masse adsorbée, soit une légère diminution. Lors des pulses suivants d' H_2S , la masse n'est pas modifiée. Ainsi, il semblerait que le dépôt de Cu_xS ne soit rapidement plus affecté par le substrat. On peut aussi estimer la durée du phénomène de nucléation, en supposant qu'elle corresponde au nombre de cycles nécessaire avant l'atteinte d'un GPC constant d'environ $0,60 \text{ \AA/cycle}$, soit à peu près 36 cycles.

Le phénomène à l'origine de l'inflexion est mis en évidence sur la Figure 4.6(d). Il perturbe la croissance du Cu_xS sur environ 75 cycles, durant lesquels le GPC atteint $0,18 \text{ \AA/cycle}$. Comme il intervient durant le pulse de $Cu(acac)_2$, on peut supposer qu'une réorganisation des espèces en surface, soit un changement structural permette d'incorporer plus de groupements cuivre dans le film. Le Cu_xS étant un matériau multiphasique [310], il est possible d'expliquer ce gain massique important par une transformation de la structure : d'une phase pauvre en Cu (ex : digénite de formule $Cu_{1,8}S$) vers une phase riche en Cu (ex : chalcocite Cu_2S), décrite par l'équation suivante :



avec x un nombre décimal compris dans l'intervalle $[0; 0,2]$.

4.2.6.3 Conclusion

Pour conclure, les mécanismes de croissance du Cu_xS dans le réacteur Beneq TFS-200 sont caractérisés par :

1. Une variation lente et continue de l'épaisseur lors du pulse de $Cu(acac)_2$ (ouverture de la source solide de 10,5 secondes).

2. Une petite variation ne générant pas de modification de l'épaisseur est visible lors du pulse de l' H_2S . Ce mécanisme de croissance pourrait être caractéristique de la formation d'un composé riche en cuivre, comme le Cu_2S . La majorité des ligands Hacac (3,29) serait désorbé durant le pulse du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et non pas pendant celui de l' H_2S expliquant la faible variation d'épaisseur expérimentalement observée.
3. Des variations du GPC tout au long du dépôt (de 0,18 à 0,62 Å/cycle) pouvant traduire une instabilité du flux à $T_{\text{source}} = 140$ °C. Cela pourrait s'expliquer par une difficulté de transport du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ comme déjà pointée (voir Partie 4.2.5.2). L'augmentation de T_{source} améliorerait la volatilité du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ mais est limitée par sa décomposition apparaissant déjà pour $T_{\text{source}} = 150$ °C.

L'impact du substrat d' Al_2O_3 sur la croissance semble être faible au-delà des premiers cycles, on estime la durée du phénomène de nucléation à 36 cycles. Par manque de données, le point d'inflexion présent au 77^{ème} cycle n'est pas attribué à un phénomène précis. Cela nécessiterait d'acquérir plus de courbes de croissance. Ces observations seront reprises ultérieurement.

4.2.7 Synthèse dans le réacteur Beneq TFS-200

Plusieurs films ont été synthétisés dans l'objectif d'obtenir des couches suffisamment épaisses pour être caractérisées. Chaque dépôt respecte les conditions suivantes : programme $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,15/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s, $T_{\text{source}} = 140$ °C et $T_{\text{dep}} = 160$ °C. Le temps d'un cycle étant long, leur nombre a dû être limité, et seules des épaisseurs de quelques nanomètres (7-11 nm) ont pu être déposées. D'après la Figure 4.7(a), l'épaisseur ne croît pas linéairement en fonction du nombre de cycles. Le GPC en résultant est ainsi décroissant, de 0,4 Å/cycle à 0,17 Å/cycle, lorsque le nombre de cycles ALD augmente (voir Figure 4.7(b)). La tendance diffère de celle observée lors d'une précédente étude réalisée avec le réacteur ASM F-120 (GPC constant, environ égal à 0,25 Å/cycle) [309] et n'est pas typique d'une réaction ALD auto-limitante. Cela confirme la difficulté de transférer la synthèse d'un matériau par ALD d'un réacteur à un autre [303][308].

La configuration de la chambre (avec ou sans QCM) ne semble pas impacter le dépôt, car l'épaisseur déposée après 200 cycles est d'environ 8 nm, ce qui est similaire à l'épaisseur enregistrée durant le dépôt du Cu_xS sur la QCM couverte initialement d' Al_2O_3 (voir Figure 4.6(a)). Les mécanismes de croissance doivent donc peu différer, excepté lors des premiers cycles caractérisant la nucléation.

Ces trois films ne sont pas parfaitement homogènes car ils présentent une épaisseur (taux d'inhomogénéité < 15 %) et une densité plus faibles au centre du substrat boro 5×5 cm² (mesures XRR). De plus, on constate une rugosité élevée (25 % de l'épaisseur), non caractéristique d'une croissance couche par couche (Frank der Merwe).

Le transport du précurseur semble être un paramètre critique dans le cas du dépôt du Cu_xS . En effet, d'après la Partie 4.2.5, la quantité de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ transportée varie en fonction de la durée d'ouverture de la source et peut être insuffisante pour saturer la surface lors du dépôt. Cela pourrait expliquer la légère inhomogénéité de l'épaisseur observée. Nous avons cependant vu qu'un allongement du temps d'attente entre deux pulses (au moins 10 minutes) semble permettre une augmentation de la

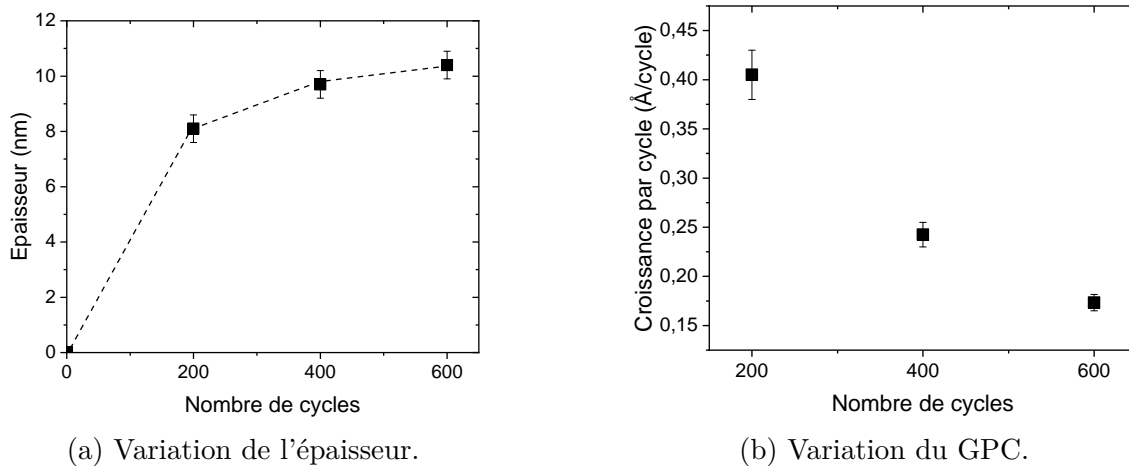


FIGURE 4.7 – Variation de (a) l'épaisseur et (b) de la croissance par cycle, en fonction du nombre de cycles pour $T_{dep} = 160$ °C et avec le programme $[Cu(acac)_2]/N_2/H_2S/N_2 = [0,5/0,15/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s.

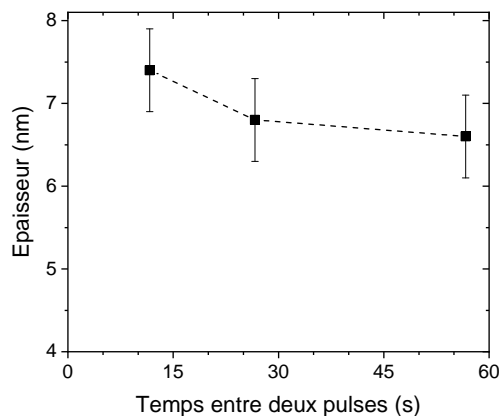


FIGURE 4.8 – Variations de l'épaisseur en fonction du temps de pause entre chaque pulse de $Cu(acac)_2$ pour un dépôt à $T_{dep} = 160$ °C, avec $T_{source} = 140$ °C et le programme $[Cu(acac)_2]/N_2/H_2S/N_2 = [0,5/0,15/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s. La droite en pointillé est un guide pour les yeux.

quantité de précurseur transportée, ce qui est lié à la faible volatilité du $Cu(acac)_2$ dans la source solide. Nous avons voulu vérifier ce résultat en étudiant l'impact de l'augmentation du temps entre deux pulses du $Cu(acac)_2$ (donc du temps d'évaporation du précurseur) sur l'épaisseur du dépôt. D'après la Figure 4.8, l'épaisseur n'est pas impactée car elle ne varie pas de manière significative. Une augmentation du temps entre chaque pulse de 1 minute semble ainsi insuffisante pour augmenter la quantité de précurseur transportée. L'augmentation progressive de la pression dans la source solide par l'azote aidant au transport du $Cu(acac)_2$, pourrait expliquer la difficulté à saturer la chambre de réaction tout au long du dépôt.

4.2.8 Caractérisations des films de sulfure de cuivre

Dans cette partie, les propriétés principales des films synthétisés dans le réacteur Beneq TFS-200 sont présentées. Les propriétés structurales d'un film épais (35 nm) synthétisé dans le réacteur ASM F-120 sont aussi détaillés, à titre comparatif et car

l'épaisseur de ce film a permis une mesure en mode Bragg-Brentano. Les données extraites de cette mesure permettent le calcul de l'épaisseur d'une couche atomique de Cu_xS et l'estimation du taux de couverture des sites réactionnels lors de la croissance du Cu_xS .

4.2.8.1 Morphologie

Les Figures 4.9 présentent l'état de surface d'une couche mince de Cu_xS , synthétisée dans le réacteur Beneq TFS-200. Des cristallites de formes géométriques variables recouvrent l'intégralité de la surface. Ils ont des dimensions (longueur ou diamètre) compris dans l'intervalle [30 ; 40] nm, ce qui corrobore les résultats de Schneider et al. de films ultraminces ([7 ; 14] nm) synthétisés dans le réacteur ASM F-120 [309]. Leur petite taille s'explique par la faible épaisseur du film (9,4 nm).

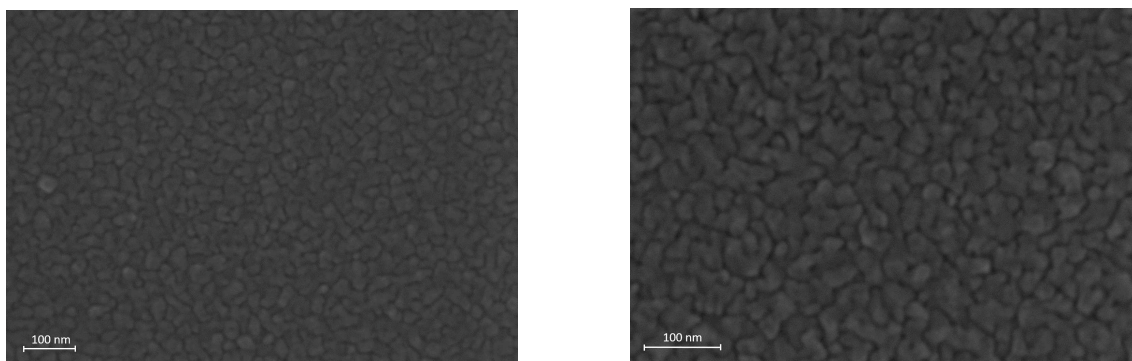


FIGURE 4.9 – Images MEB de la surface d'un film de Cu_xS déposé à $T_{dep} = 160$ °C, avec le programme de synthèse $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,15/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s, répété 400 fois, d'épaisseur 9,4 nm.

4.2.8.2 Composition

Une cartographie chimique a été réalisée par MEB-EDS sur une couche mince de Cu_xS , synthétisée dans le réacteur Beneq TFS-200 (voir Figure 4.10). La composition du film paraît globalement homogène, malgré quelques inhomogénéités ponctuelles semblant composées de Cu pur. La détermination des concentrations atomiques révèle une stoechiométrie Cu_2S ($[\text{Cu}]/([\text{Cu}] + [\text{S}]) = 66$ %). Cependant, la précision de ce type de mesure sur une couche aussi fine est faible. On peut donc seulement supposer la présence d'une phase Cu_xS riche en cuivre (x proche de 2, soit digénite, djurleite ou chalcocite).

4.2.8.3 Propriétés structurales

4.2.8.3.1 Film synthétisé dans le réacteur Beneq TFS-200

La Figure 4.11 permet de visualiser le diffractogramme de rayons X, acquis en incidence rasante (GIXRD), d'une couche mince de Cu_xS . Quatre pics sont visibles aux positions angulaires approximatives suivantes : $37,9^\circ$, $46,8^\circ$, $48,9^\circ$ et $54,9^\circ$. Ces pics peuvent être attribués aux plans de diffraction (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3) et (1

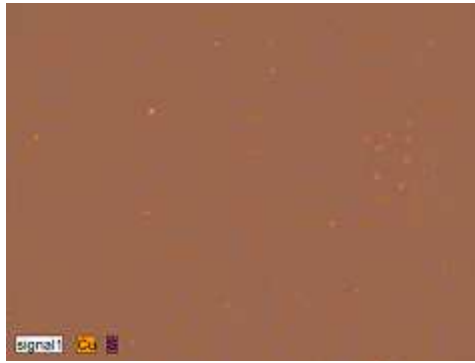


FIGURE 4.10 – Cartographie chimique des éléments Cu et S en surface d'une couche mince de Cu_xS , synthétisée dans le réacteur Beneq TFS-200, pour $T_{dep} = 160\text{ °C}$, d'environ 9,4 nm (400 cycles), dont la croissance a été effectuée avec le programme $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,15/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s, prise par MEB-EDS.

1 2) du diffractogramme de la phase chalcocite hexagonale (ICCD 026-1116). Ils sont tous décalés vers les plus grands angles comparés aux pics de la référence, ce qui est caractéristique d'une couche sous contrainte dans laquelle les distances interatomiques sont agrandies. Ce phénomène s'explique par la faible cristallinité de cette couche ultramince. L'incorporation de ligands dans le film peut aussi être une raison de l'élargissement de la distance interatomique.

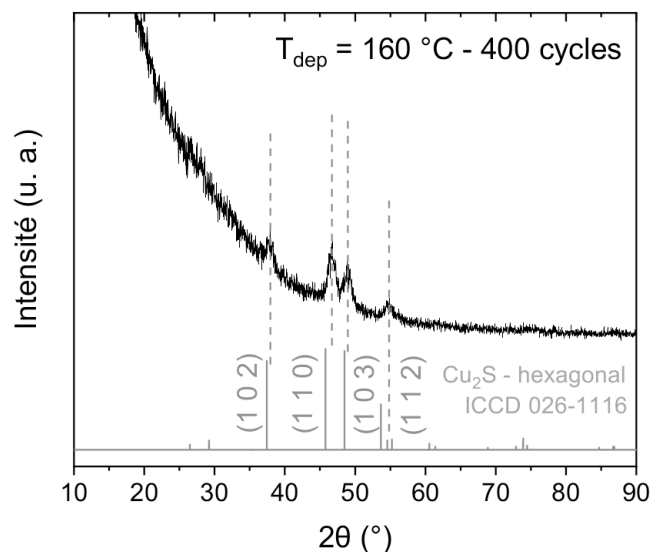


FIGURE 4.11 – Diffractogramme de rayons X enregistré en incidence rasante (mode "GIXRD") pour une couche mince de Cu_xS , synthétisée dans le réacteur Beneq TFS-200 à $T_{dep} = 160\text{ °C}$, avec le programme $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,15/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s et d'environ 9,4 nm (400 cycles).

4.2.8.3.2 Film synthétisé dans le réacteur ASM F-120

La Figure 4.12 permet de visualiser le diffractogramme de rayons X d'une couche mince de Cu_xS d'environ 35 nm (3000 cycles). Deux mesures sont comparées, celle enregistrée en configuration Bragg-Brentano ("XRD") à celle enregistrée en incidence

rasante ("GIXRD").

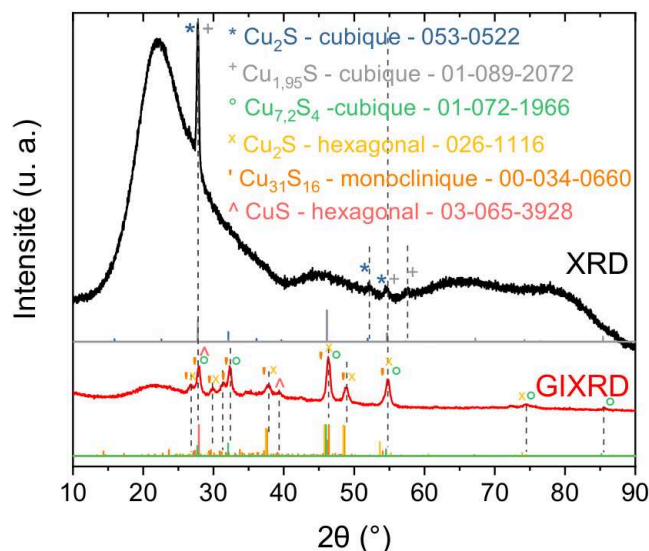


FIGURE 4.12 – Diffractogramme de rayons X pour une couche mince de Cu_xS , synthétisée dans le réacteur ASM F-120 à $T_{dep} = 150$ °C, avec le programme $\text{Cu}(\text{acac})_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = 0,3/0,5/0,3/0,5$ s et d'environ 35 nm (3000 cycles). "XRD" correspond à une mesure en configuration Bragg-Brentano et "GIXRD" correspond à une mesure en incidence rasante. Chaque symbole correspond à un pic des références indiquées sur la figure.

Le diffractogramme de la mesure GIXRD présente un grand nombre de pics. L'indexation démontre la présence de plusieurs phases de Cu_xS , comme l'a constaté Schneider et al. en étudiant un film plus épais (4000 cycles, > 100 nm) [309]. La probabilité de présence de digénite $\text{Cu}_{7,2}\text{S}_4$ cubique (ICCD 01-072-1966, $d = 5,61$ g/cm³) et de chalcocite Cu_2S hexagonale (ICCD 026-1116, $d = 5,79$ g/cm³) est principalement suggérée par notre logiciel d'indexation. Avec une moindre probabilité, mais permettant l'indexation de certains pics, on y trouverait de la djurleite $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ monoclinique (ICCD 034-0660, $d = 5,63$ g/cm³) et de la covellite CuS hexagonale (ICCD 03-065-3928, $d = 4,76$ g/cm³). Certains des pics présents sur le diffractogramme de la mesure GIXRD n'apparaissent pas sur le diffractogramme de la mesure XRD. C'est le cas, par exemple, du pic d'intensité maximale, positionné à $46,3^\circ$. On peut ainsi en conclure que les plans diffractant aux positions angulaires de ces pics ne sont pas parallèles à la surface. Outre le pic large positionné à 22° et correspondant au substrat boro (voir Partie 3.2.5.4.3), quatre pics sont visibles sur le diffractogramme de la mesure XRD. Ils sont positionnés à $27,8^\circ$, $52,2^\circ$, $54,6^\circ$ et $57,4^\circ$. Les plans diffractant à ces positions angulaires sont parallèles à la surface. D'après l'indexation, il pourrait s'agir des plans de deux phases différentes, soit du Cu_2S de structure cubique (appelée "référence 1" dans la suite, ICCD 053-0522, $d = 6,13$ g/cm³), soit de la digénite de formule $\text{Cu}_{1,95}\text{S}$ aussi de structure cubique (appelée "référence 2" dans la suite, ICCD 01-089-2072, $d = 6,01$ g/cm³). La densité de notre échantillon est environ de $5,83$ g/cm³, d'après une moyenne sur 3 mesures XRR effectuées en trois zones distinctes du film. La phase référencée de plus proche densité est la phase chalcocite Cu_2S hexagonale ($d = 5,79$ g/cm³) tandis que la plus éloignée est la phase covellite ($d = 4,76$ g/cm³), confirmant qu'il ne s'agit pas d'une phase majoritaire dans notre film.

TABLE 4.7 – Positions et aires des pics de diffraction, intensité relative des pics sur les diffractogrammes de référence (I_{ref}), pourcentage en volume des cristallites dont les plans atomiques considérés sont parallèles à la surface du substrat et distances interréticulaires entre plans atomiques (d_{hkl}) pour le diffractogramme d'un film de Cu_xS , dont la croissance a été effectuée avec le programme $Cu(acac)_2/N_2/H_2S/N_2 = 0,3/0,5/0,3/0,5$ s répété 3000 cycles, à $T_{dep} = 150$ °C, dans le réacteur ASM F-120.

2θ (°)	Plan hkl	I_{ref}	Aire pic	Volume (%)	d_{hkl} (Å)
27,75	(1 1 1)	$26^1/68,2^2$	1817	$72^1/73^2$	3,21
52,13	(3 1 0) ¹	10	191	20 ¹	1,75
54,53	(3 1 1)	$26^1/20^2$	200	$8^1/27^2$	1,68
57,53	(2 2 2) ²	1 ²	173		1,60

¹Correspond au Cu_2S de structure cubique de référence ICDD 053-0522. ²Correspond à de la digénite, de formule $Cu_{1,95}S$ et de référence ICDD 01-089-2072.

Le Tableau 4.7 répertorie les pics visibles sur le diffractogramme de la mesure "XRD". En calculant le rapport entre l'intensité de diffraction expérimentale de ces pics (égale à l'aire du pic) et l'intensité relative des pics du diffractogramme des références 1 et 2, nous avons pu déterminer le pourcentage en volume des cristallites dont les plans atomiques considérés sont parallèles à la surface. Pour les deux références, la majorité de ces cristallites (respectivement 72 % et 73 %) sont orientés selon la direction [1 1 1], ainsi il s'agit d'une orientation préférentielle pour notre couche de Cu_xS . A partir de ces données, il est possible de déterminer l'épaisseur d'une couche atomique de Cu_xS . On la calcule en réalisant une moyenne pondérée entre les distances interréticulaires de tous les plans orientés parallèlement à la surface. Si le film de Cu_xS correspond à la phase Cu_2S cubique (référence 1), alors l'épaisseur moyenne est calculée égale à 2,80 Å, ce qui est proche de la valeur calculée pour une couche atomique d' In_2S_3 (voir Partie 3.2.5.4.3). Si le film de Cu_xS correspond à la phase digénite (référence 2), alors l'épaisseur moyenne est calculée égale à 1,63 Å, ce qui est nettement plus faible. Pour le calcul, on a considéré, à la place de d_{111} , la distance interréticulaire du plan (2 2 2), avec $d_{222} = 0,5 * d_{111}$ puisqu'il s'agit d'un plan cristallographique de la même famille et de distance interréticulaire plus courte.

En considérant le GPC égale à 0,12 Å/cycle (35 nm pour 3000 cycles ALD) pour cet échantillon, on en déduit que l'équivalent d'environ 4 % (référence 1) ou 14 % (référence 2) d'une couche atomique est déposée lors de chaque cycle. Vingt-quatre (référence 1) ou sept (référence 2) cycles sont alors nécessaires pour déposer l'équivalent d'une couche atomique de Cu_xS . En comparaison, il en faut dix pour déposer l'équivalent d'une couche atomique d' In_2S_3 (voir Partie 3.2.5.4.3). Comme pour l' In_2S_3 , on peut se demander quelle est l'influence de l'encombrement stérique des ligands acac sur la vitesse de croissance. Premièrement, d'après la représentation structurale du $Cu(acac)_2$, on peut estimer l'aire de la molécule équivalente à celle d'un rectangle (voir Annexe E). Sa longueur correspond à la distance entre les atomes C(4A) et C(5) (11,1 Å) alors que sa largeur correspond à la distance entre les atomes C(4) et C(5) (4,05 Å). On peut ainsi faire l'approximation que l'aire d'une

molécule de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ est égale à $44,7 \text{ \AA}^2$. D'après Hu et al. [324], le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ s'adsorbe préférentiellement parallèle à la surface du Ta(110) par liaisons de van der Waals (physisorption). En faisant l'hypothèse que la molécule s'adsorbe selon la même géométrie sur du Cu_xS , avant d'être chimisorbée, alors l'encombrement stérique correspondrait à l'aire précédemment calculée. La densité surfacique maximale de molécules de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ adsorbée serait alors de $2,24 \cdot 10^{14} \text{ Cu}(\text{acac})_2/\text{cm}^2$. Deuxièmement, on peut estimer le nombre de sites surfaciques du Cu_xS occupée. Pour cela, on fait l'hypothèse que le matériau déposé est de la digénite de formule $\text{Cu}_{7,2}\text{S}_4$ avec une maille cubique. D'après la densité moyenne du film ($5,83 \text{ g/cm}^3$ déterminée par XRR), on peut estimer qu'il y a une densité $\rho = 2,4 \cdot 10^{22} \text{ "unité de Cu}_{7,2}\text{S}_4"/\text{cm}^3$, ce qui mène à un nombre de sites surfaciques de $\rho^{2/3} = 8,3 \cdot 10^{14} \text{ "unité de Cu}_{7,2}\text{S}_4"/\text{cm}^2$ pour la maille cubique. Ainsi, la proportion d'"unités de $\text{Cu}_{7,2}\text{S}_4$ " occupées par des molécules de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ en surface est de $[2,24 \cdot 10^{14} \text{ "molécules de Cu}(\text{acac})_2/\text{cm}^2"] / [8,3 \cdot 10^{14} \text{ "unité de Cu}_{7,2}\text{S}_4"/\text{cm}^2] = 0,27 \text{ "molécules de Cu}(\text{acac})_2 / \text{"unité Cu}_x\text{S"}$, soit un taux de couverture de 27 %. Ce taux est légèrement inférieure au taux de couverture des molécules d' $\text{In}(\text{acac})_2 / \text{"unité d'In}_2\text{S}_3$ " (30 %) car on considère cette fois les ligands parallèles à la surface donc ils sont plus encombrants. Il est aussi supérieur à ceux calculés via le GPC pour les deux références donc l'encombrement stérique n'explique que partiellement la faible vitesse de croissance. Elle pourrait aussi s'expliquer par la dissociation du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ en surface comme ce qu'il se passe sur des surfaces métalliques [272][324].

4.2.8.4 Propriétés électriques

La résistivité des couches de Cu_xS synthétisées dans le réacteur Beneq TFS-200 a été calculée à partir des mesures de résistances carrées et des épaisseurs. Elle varie dans l'intervalle $[1 ; 25] \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ selon les films et décroît quand l'épaisseur augmente. Ces valeurs sont supérieures à celles mesurées par Schneider et al. [309] et correspondent d'après la littérature aux résistivités des phases digénite et chalcocite (voir Tableau 4.2).

4.2.8.5 Propriétés optiques

La Figure 4.13(a) représente la dépendance de la transmittance des couches minces de Cu_xS , synthétisées dans le réacteur Beneq TFS-200, avec le nombre de cycles. L'augmentation de l'épaisseur du film entraîne une diminution de la transmittance dans l'intervalle $[300 ; 750] \text{ nm}$. Pour $\lambda > 800 \text{ nm}$, on constate aussi une légère diminution de la transmittance pouvant être attribuée à de l'absorption par les porteurs de charge libres. Ces courbes ont une allure similaire à celles reportées dans la littérature pour des couches exposées à l'air [309][318].

Les représentations de Tauc servant à déterminer les gaps direct et indirect de ces couches sont tracées sur les Figures 4.13(b)(c) et les valeurs de gap sont inscrites dans le Tableau 4.8. L'épaisseur ne variant pas beaucoup, elle semble peu impacter le gap. Le gap direct est compris dans l'intervalle $[2,5 ; 2,8] \text{ eV}$, soient des valeurs supérieures à celles déterminées par Schneider et al. sur des couches plus épaisses [309]. Le gap indirect est compris dans l'intervalle $[1,6 ; 1,8] \text{ eV}$, ce qui correspond aux valeurs reportées pour la phase digénite dans la littérature et correspond aussi aux valeurs trouvées par Schneider et al. [309]. Pour finir, la qualité d'absorbeur du

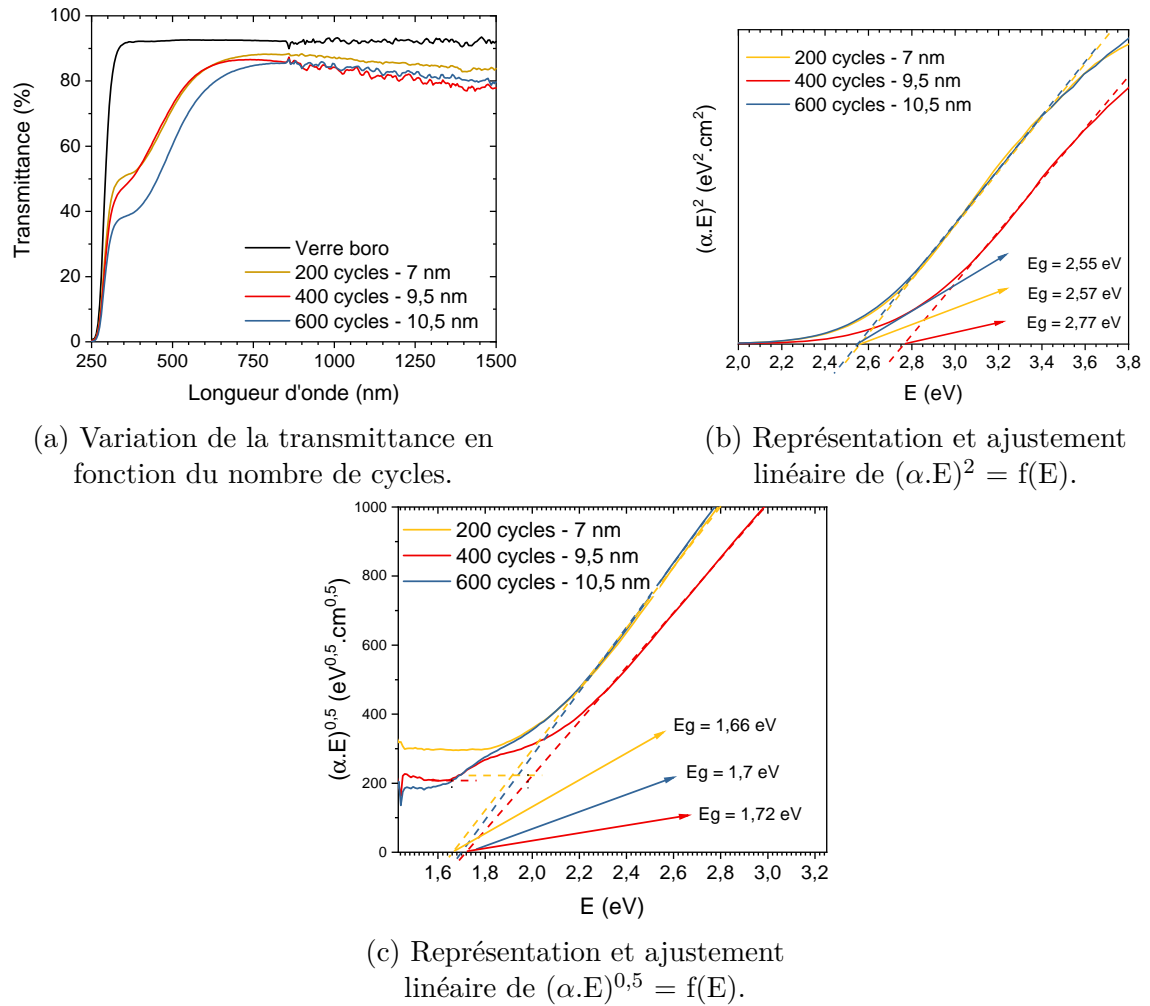


FIGURE 4.13 – Influence du nombre de cycles sur les propriétés optiques (T et gaps) de couches minces de Cu_xS déposées à $T_{dep} = 160^\circ\text{C}$ dans le réacteur Beneq TFS-200, avec le programme de synthèse $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,15/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s.

Cu_xS est mis en évidence par l'absorptivité (α) égale à 2.10^5 cm^{-1} pour $\lambda = 500 \text{ nm}$ (non montré).

4.2.9 Conclusion

Cette première partie du chapitre 4 a été consacrée à l'étude du sulfure de cuivre (Cu_xS), synthétisé avec le précurseur $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans le réacteur Beneq TFS-200. La maîtrise du dépôt de ce matériau binaire est essentielle en prévision de la synthèse du ternaire CIS par ALD.

Déposé pour la première fois dans le réacteur Beneq TFS-200 à $T_{dep} = 160^\circ\text{C}$, les conditions expérimentales du Cu_xS ont d'abord dû être mis au point et notamment le transport de la source solide. Pour $T_{source} = 140^\circ\text{C}$ et $T_{dep} = 160^\circ\text{C}$, le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ a besoin d'être assisté par un flux d'azote passant par le creuset (mode "combiné") pour être transporté jusque la QCM. Dans ces conditions, l'évaporation du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ n'est toutefois pas régulière en fonction du temps d'ouverture de la source. En effet, la masse transportée diminue jusqu'à atteindre une valeur constante de 20-23

TABLE 4.8 – Influence du nombre de cycles sur le gap (direct ou indirect) de couches minces de Cu_xS pour une croissance à $T_{dep} = 160$ °C avec le programme $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,15/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s.

Nombre de cycles	Gap direct ($\pm 0,05$ eV)	Gap indirect ($\pm 0,05$ eV)
200	2,57	1,66
400	2,77	1,72
600	2,55	1,7

μg par seconde d'ouverture de la source. D'après nos expériences de synthèse (avec et sans QCM), il se pourrait que cette masse ne soit pas suffisante pour atteindre la condition de saturation, propre aux dépôts par ALD. Cela expliquerait le GPC non constant en fonction du nombre de cycles et la faible inhomogénéité des films déposés (taux d'inhomogénéité < 15 %). L'augmentation de T_{source} permet l'amélioration de la volatilité du précurseur donc pourrait consister en une solution pour accroître la quantité de précurseur transportée. Cependant, pour $T_{source} = 150$ °C et $T_{dep} = 160$ °C, un début de décomposition du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ est supposée ainsi il faut éviter de chauffer la source à 150 °C. L'allongement du temps de pulse ou du temps entre deux pulses pourrait également être une solution mais le programme utilisé est déjà très long : $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,15/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s, ce qui limite fortement la vitesse de croissance ($\text{\AA}/\text{min}$). Avec les conditions de synthèse utilisées ($T_{source} = 140$ °C et $T_{dep} = 160$ °C), le transport du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ n'est pas parfaitement maîtrisé mais a permis la synthèse de premiers films ultraminces (≈ 10 nm).

Les mécanismes de croissance du Cu_xS ont été étudiés, à notre connaissance, pour la première fois avec une QCM. Ils sont caractérisés par une variation lente et continue de l'épaisseur lors du long pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (10,5 s). Le pulse d' H_2S le suivant génère une petite variation n'entraînant pas de modification de l'épaisseur. Celle-ci pourrait être caractéristique de la formation d'un composé riche en cuivre, comme le Cu_2S d'après le calcul du ratio global de réaction. La majorité des ligands Hacac (3,29) serait alors désorbée durant le pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et non pas pendant celui d' H_2S . Les variations d'épaisseur enregistrées par la QCM montrent l'instabilité du GPC. Il varie entre 0,18 $\text{\AA}/\text{cycle}$ et 0,62 $\text{\AA}/\text{cycle}$ tout au long du dépôt étudié. Pour une synthèse sans QCM, le GPC moyen passe de 0,40 à 0,17 $\text{\AA}/\text{cycle}$ lorsque le nombre de cycles passe de 200 à 600. La caractérisation des films ultrafins synthétisés suggèrent la formation d'une phase riche en Cu. D'après la DRX et l'EDS, il pourrait s'agir de chalcocite de formule Cu_2S . D'après les propriétés électriques ($\rho = [2; 25] \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) et optiques (gap indirect = $[1,6; 1,8]$ eV ; gap direct = $[2,5; 2,8]$ eV) corroborant de précédents résultats [309], ainsi que d'après la densité moyenne ($5,52 \pm 0,27 \text{ g}/\text{cm}^3$), il s'agirait de digénite. L'exposition du film à l'air, comme c'est le cas ici, suggère aussi la présence de cette phase [318].

A titre comparatif, les films que nous avons synthétisés dans le réacteur ASM F-120 présentent principalement des similitudes (voir Tableau 4.9). Les mesures DRX mettent en évidence le caractère multiphasique d'un film de 35 nm, ce qui corrobore de précédents résultats [309]. Il semble majoritairement constitué de phases riches en Cu (chalcocite, digénite), comme l'attestent la forte densité et la faible résistivité

TABLE 4.9 – Comparaison des caractéristiques de la croissance et des propriétés des films de Cu_xS synthétisés dans les deux réacteur ALD.

Réacteur	Beneq TFS-200	ASM F-120
Temps de pulse (s)	10,5 (non saturant)	0,3 (saturant)
GPC	0,4 (200 cycles) à 0,17 (600 cycles)	0,16 (1000 cycles) à 0,12 (3000 cycles)
Densité (g/cm^3)	$5,52 \pm 0,27$	[5,8 ; 6,1]
Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$[2 ; 25] \cdot 10^{-3}$	$[7 ; 9] \cdot 10^{-4}$
Gap direct (eV)	[2,5 ; 2,8]	[2,4 ; 2,8]
Gap indirect (eV)	[1,6 ; 1,8]	[1,7 ; 1,9]

des films, caractéristiques de la phase digénite. Les différences de propriétés avec les films synthétisés dans le réacteur Beneq TFS-200 peuvent être mises sur le compte de la différence d'épaisseur (17-35 nm vs 10 nm). Une mesure Bragg-Brentano sur un film de 35 nm synthétisé dans le réacteur ASM F-120, a permis la détermination de l'épaisseur moyenne d'une couche atomique de Cu_xS . Elle a été calculée égale à 2,80 Å (référence Cu_2S cubique ICCD 053-0522) et à 1,63 Å (référence digénite ICCD 01-089-2072), en fonction de la phase considérée pour les cristallites parallèles à la surface. De plus, la mesure Bragg-Brentano a permis la détermination du taux de couverture des sites d'adsorption par des molécules de $\text{Cu}(\text{acac})_2$, estimé inférieure à 10 % lors de chaque pulse. L'encombrement stérique l'affecte partiellement puisqu'il le limiterait d'après nos estimations à 27 %. L'avantage indéniable du réacteur ASM F-120 sur le réacteur Beneq TFS-200 est la possibilité de transporter une quantité de précurseur suffisante pour saturer la chambre de réaction (5 cm \times 5 cm) en seulement 0,3 s. Cela permet un dépôt de Cu_xS beaucoup plus rapide, avec un GPC similaire (0,16 Å/cycle). La différence majeure entre ces deux réacteurs réside dans le transport du précurseur $\text{Cu}(\text{acac})_2$ de sa source jusqu'à la chambre de réaction. Dans le réacteur ASM F-120, le transport est efficace et permet d'atteindre la saturation alors que dans le réacteur Beneq TFS-200, il semble fluctuant et est supposé insuffisant à l'échelle d'un grand nombre de cycles.

La synthèse du binaire Cu_xS ouvre maintenant la voie à la synthèse du ternaire CuInS_2 par combinaison avec les travaux sur l' In_2S_3 .

4.3 Disulfure de cuivre et d'indium, CuInS_2

4.3.1 Introduction

L'addition d'éléments d'alliage (Ga, In, Al, Tl, Fe) au Cu_xS a été une piste d'amélioration largement suivie pour stabiliser les cellules à hétérojonction utilisant des couches minces. En effet, d'après des calculs de DFT, ces composés chalcopyrites possèdent des propriétés opto-électroniques adéquates [45][325]. Parmi les ternaires chalcogénures formés, le CuInS_2 (CIS) est particulièrement intéressant car c'est un semi-conducteur pouvant être dopé p, à faible gap (1,52 - 1,55 eV) et ayant un fort coefficient d'absorption ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ pour $\lambda = 500 \text{ nm}$) [281][326]. Il est ainsi principalement utilisé pour des applications en optoélectronique (photovoltaïque, diode

électroluminescente) [327][328] ou de photocatalyse [329]. La fabrication de cellules solaires en couches minces à partir de cet absorbeur, en homojonction [330] ou hétérojonction ($\eta_{max} = 11,4\%$) [331][332], constitue encore un sujet de recherche actif [80].

La première couche mince de CIS a été synthétisée en 1975 par évaporation thermique [333]. Depuis, de nombreuses autres méthodes ont été employées comme la co-évaporation [334], la pulvérisation cathodique (*Magnetron* ou *RF Sputtering*) [335], l'électrodépôt [336], la pulvérisation d'aérosol (*Spray Pyrolysis*) [337], l'ILGAR (*Spray Ion Layer Gas Reaction*) [338], le dépôt chimique en phase vapeur par pulvérisation d'aérosol à pression atmosphérique (*Atmospheric Pressure Spray Chemical Vapor Deposition*, APCVD) [339] et l'ALD [80][156]. Le dépôt du CIS par ALD est complexe, il nécessite un ajustement précis des paramètres du procédé et des nettoyages rigoureux des différentes parties du réacteur afin d'obtenir un film homogène [80]. Deux équipes ont jusqu'à présent maîtrisé ces conditions pour permettre un dépôt sur un substrat de taille maximale $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ dans des réacteurs en quartz. L'objectif de cette étude est de synthétiser le CIS dans un réacteur pré-industriel, comportant une chambre de réaction en acier inoxydable et de taille $15,6\text{ cm} \times 15,6\text{ cm}$ (le Beneq TFS-200).

Cette partie inclut tout d'abord une présentation des propriétés du CIS et de l'état de l'art de ses conditions de synthèse par ALD. Une fois les conditions expérimentales exposées, nous présentons nos travaux sur la synthèse et la caractérisation des films synthétisés à partir du programme du CIS. Puis, nous abordons l'étude des mécanismes de croissance. La QCM a été utilisée afin de mettre en évidence, pour la première fois, les réactions d'échange ou de croissance entre les films adsorbés (Cu_xS , In_2S_3) et les précurseurs acétylacétonates ($\text{In}(\text{acac})_3$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$).

4.3.2 Propriétés du matériau

4.3.2.1 Propriétés structurales

D'après les diagrammes binaire (voir Annexe H) et ternaire (voir Figure 4.14), il y a deux phases ternaires stables dans le système Cu-In-S. La phase CuIn_5S_8 cristallise selon une structure spinelle tandis que la phase roquesite CuInS_2 cristallise selon une structure chalcopyrite pour $T < 980\text{ }^\circ\text{C}$ [340]. Cette dernière peut présenter des agencements métastables comme l'ordre "Cu-Au", qui peut être favorable quand le CIS est utilisé en tant qu'absorbeur dans une cellule solaire [341]. Cet ordre a notamment été détecté pour un film synthétisé par ALD [342].

4.3.2.2 Propriétés opto-électroniques

Le CIS est un semi-conducteur pouvant être de type p ou n. La présence de lacunes de cuivre explique, comme pour le Cu_xS , le dopage intrinsèque en accepteurs [344] alors que le dopage de type n s'obtient pour un matériau riche en In [345]. L'ajout d'impuretés extrinsèques permet également de contrôler le dopage (P, Zn) [346]. La conversion d'un film de type n à un film de type p et vice-versa est possible via un recuit en atmosphère soufrée de pression contrôlée [344]. Le CIS présente typiquement une bande interdite de type direct de largeur 1,52-1,55 eV [281][326]. Le gap de certaines couches minces de CIS peut dévier de ces valeurs selon la qualité cristalline et le nombre de défauts. La synthèse par ALD d'un CIS peu cristallin

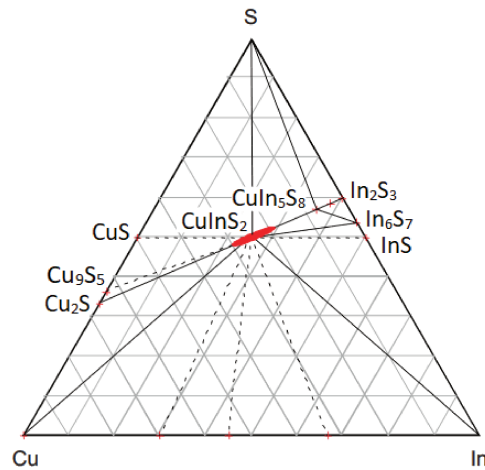


FIGURE 4.14 – Diagramme ternaire des phases dans le système Cu-In-S. La région d'homogénéité du CuInS_2 est indiquée schématiquement sous la forme d'une ellipse allongée sur l'axe entre les binaires Cu_2S et In_2S_3 . Adapté à partir de la référence [343].

donne par exemple un film de gap direct compris dans l'intervalle $[1,35; 1,48]$ eV [80]. Le Tableau 4.10 indique les propriétés opto-électroniques du CIS dopé p, selon sa forme (monocristalline ou couche mince).

TABLE 4.10 – Propriétés opto-électroniques du CIS dopé p et recuit en atmosphère soufrée, selon sa forme (monocristalline ou couche mince).

Structure	Gap (eV)	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	p (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)	Ref.
Monocristal	1,55	5	$1\cdot 10^{17}$	15	[344]
Couche mince	$[1,35; 1,53]$	$[1; 69]$	$[0,52; 10]\cdot 10^{16}$	$[6,3; 200]$	[80][331][345]

4.3.3 État de l'art des conditions de synthèse

Deux équipes ont jusqu'à présent réussi à synthétiser ce matériau chalcogénide par ALD et leurs travaux sont présentés ci-dessous. Le Tableau 4.11 présente particulièrement les paramètres de croissance optimaux du CuInS_2 synthétisé par ALD, décrits dans la littérature.

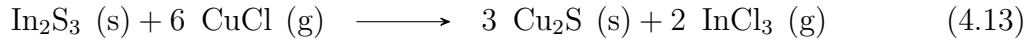
L'utilisation de précurseurs halides (CuCl et InCl_3) a permis à Nanu et al. de synthétiser du CIS, pour la première fois en 2003, via un procédé ALD suivi par un recuit [342][156]. Ces précurseurs sont peu volatiles et ont donc l'inconvénient de nécessiter des températures très élevées, pour le chauffage des sources ($T_{\text{source}} > 300$ °C) et pour le dépôt dans la chambre de réaction de leur réacteur prototype ($T_{\text{dep}} = 420$ °C, $P = 2$ mbar). Le procédé de dépôt consiste en la répétition d'un seul cycle : $\text{CuCl}/\text{N}_2/\text{InCl}_3/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$. Le nombre de pulse des précurseurs de Cu et d'In est donc le même sur l'ensemble du dépôt. La composition des films déposés est indépendante du substrat utilisé mais dépend du temps de pulse du précurseur de Cu. Son temps optimal pour obtenir la phase stœchiométrique requise est de 2

TABLE 4.11 – Paramètres de croissance optimaux des études de synthèses du CuInS_2 par ALD. T_s = température de chauffe des précurseurs. T_{dep} = température de la chambre de réaction. "Rec." = recuit. "Réac." = réacteur. "P" signifie que le réacteur est un prototype construit au sein du laboratoire.

Auteurs	Réactifs (T_s (°C))	T_{dep} (°C)	Substrats	Rec. (T (°C))	Ratio	Réa.
Nanu et al. [342][156]	CuCl (380), InCl_3 (345), H_2S	420	Boro, FTO, TiO_2	H_2S (500)	1/1	P
Donsanti et al. [13]	CuCl (370), InCl_3 (260), H_2S	380	Boro, Mo/Sodo		$\geq 9/1$	F-120
Schneider et al. [80]	$\text{Cu}(\text{acac})_2$ (130), $\text{In}(\text{acac})_3$ (120), H_2S	150	Boro, Mo/sodo		$\geq 5/1$	F-120
//	//	200	//		$\geq 7/1$	//

secondes. Nanu et al. ne précisent pas la durée des autres temps de leur cycle.

Ce procédé a été ultérieurement reproduit par Donsanti et al. dans un réacteur ASM F-120 mais sans succès [13]. Pour une si haute température de dépôt ($T_{dep} > 425$ °C), une absence d'In dans les films a été constatée. Les auteurs expliquent ce résultat par une réaction d'échange entre le film d' In_2S_3 adsorbé et le CuCl (g) telle que :



Ce mécanisme réactionnel conduit à une formation de Cu_xS via la substitution de l'In par le Cu ainsi qu'à une désorption de molécules à base d'In. Son enthalpie libre standard très négative la rend favorable dans les conditions de dépôt utilisées ($\Delta_r G_T^\circ < -90$ kJ/mol pour $T \geq 300$ °C). A plus basse température ($T_{dep} \leq 380$ °C), leurs films présentaient deux régions distinctes : du Cu_xS en entrée des gaz, de l' In_2S_3 en sortie des gaz et une zone mixte entre les deux. Dans ce cas, la réaction d'échange est supposée être limitée par le nombre de molécules de CuCl transporté, ce qui explique qu'elle soit localisée à l'entrée des gaz. Ce procédé semble ainsi être réacteur dépendant (transport des précurseurs, pression interne).

En utilisant les mêmes précurseurs halides, Donsanti et al. ont alors développé un nouveau procédé permettant la synthèse du CIS. Celui-ci comporte deux étapes et consiste en un dépôt d'un film d' In_2S_3 sur un film de Cu_xS . La seule température de dépôt ($T_{dep} = 380$ °C) suffit à homogénéiser l'empilement en un composé plus ou moins homogène, dû à l'aptitude des ions métalliques à diffuser dans les sulfures [347]. Le programme de ce procédé peut se noter comme suit : ($n_1 \times [\text{Cu}_x\text{S}]$) + ($n_2 \times [\text{In}_2\text{S}_3]$). Le ratio entre le nombre de cycles de chacun des composés est noté $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}]$ et égal à :

$$\frac{\text{nombre de cycles d}'\text{In}_2\text{S}_3}{\text{nombre de cycles de } \text{Cu}_x\text{S}} = \frac{[\text{In}_2\text{S}_3]}{[\text{Cu}_x\text{S}]} = \frac{n_2}{n_1} \quad (4.14)$$

Pour les deux programmes des binaires, des temps de pulse et purge de 1 seconde ont suffi pour transporter les précurseurs en quantité suffisante, sans dépôt de type

CVD. La condition clé pour obtenir un composé homogène a été l'optimisation du ratio. Celui-ci doit être au minimum égal à 9:1 et l'obtention d'un composé homogène de phase roquesite a pu être démontrée jusqu'à un ratio de 25:1. Ce procédé fonctionne mais présente plusieurs inconvénients : température de dépôt relativement élevée, forte consommation d'In, épaisseur et son contrôle limités, procédure expérimentale complexe.

Une deuxième approche a été développée par Schneider et al., toujours dans un réacteur ASM F-120, en utilisant les précurseurs β -dikétonates : $\text{In}(\text{acac})_3$ et $\text{Cu}(\text{acac})_2$ précédemment présentés [80]. Contrairement aux halides, ce type de précurseur peut être employé dans un réacteur en acier inoxydable comme le Beneq TFS-200 et ne nécessitent pas de travailler à haute température. En suivant une stratégie de dépôt dite à supercycles, c'est-à-dire en alternant des cycles d' In_2S_3 avec ceux du Cu_xS , du CIS a été synthétisé à basse température (150 °C) et sa cristallinité peut être améliorée par recuit (Ar à 500 °C). Un supercycle de CIS peut s'écrire dans ce cas comme suit :

$$[\text{CIS}] = n_1 \times [\text{Cu}_x\text{S}] + n_2 \times [\text{In}_2\text{S}_3] \quad (4.15)$$

avec $n_1 = 1$, $n_2 = [2 ; 9]$ et ce supercycle est répété n fois (de 200 à 3000 dans l'étude). Les durées de chaque étape du programme sont les mêmes pour les deux binaires, soit Réactif métallique/ N_2 / H_2S / $\text{N}_2 = 0,3/0,5/0,3/0,5$ s. Du CIS stœchiométrique a été obtenu dans le réacteur ASM F-120 pour $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}] > 5:1$ à 150 °C et $> 7:1$ à 200 °C. Cela démontre qu'il y a une corrélation non directe entre le ratio du nombre de cycles des précurseurs et la composition du film. Ainsi il est probable que des réactions secondaires rentrent en compétition avec les réactions de surface traditionnelles d'un dépôt de type ALD. En effet, la présence de phases secondaires de Cu_xS a été constatée pour des ratios inférieurs à 5. Cela suggère un mécanisme d'échange du type de celui ayant lieu entre les précurseurs halides (voir Equation 4.13). Pour rappel, ce dépôt a été un succès dans une chambre de taille $5 \times 5 \text{ cm}^2$, plus petite que celle du Beneq TFS-200 ($15 \times 15 \text{ cm}^2$).

4.3.4 Conditions expérimentales

4.3.4.1 Dépôt de couches minces de CuInS_2 par ALD

Le Tableau 4.12 présente les conditions expérimentales de la synthèse du CIS. Les programmes optimisés à $T_{dep} = 160$ °C pour les dépôts de In_2S_3 et du Cu_xS sont utilisés. Sauf cas particulier, la séquence du Cu_xS suivante : $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,15/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s, avec un temps de transport du mélange de 10 s a été utilisée. Lors de cette étude, la température de dépôt (T_{dep}), le ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}]$ (voir représentation d'un supercycle sur la Figure 4.15) et la durée du pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ont été variés.

Pour éviter l'influence de mécanismes d'échange parasites dans la chambre de réaction et assurer une bonne reproductibilité, nous avons effectué des passivations de surface à l' Al_2O_3 (10-50 nm) entre chaque dépôt.

TABLE 4.12 – Conditions expérimentales pour le dépôt ALD du CuInS_2 .

Réacteur	Beneq TFS-200
Substrats utilisés	Verre boro 1 ou 3 mm, Si (100), Mo
Précurseurs	$\text{In}(\text{acac})_3$ (T_{source}), $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (T_{source}) et H_2S (T_{amb})
T_{source} $\text{In}(\text{acac})_3/\text{Cu}(\text{acac})_2$	150 / 140 °C
Mode de transport	Booster ($\text{In}(\text{acac})_3$) / Combiné ($\text{Cu}(\text{acac})_2$)
Masse précurseurs	2 g
Séquence ALD In_2S_3	$[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/2]/1/0,5/1$ s
Séquence ALD Cu_xS	$[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/a/0,5/t/0,5]/5/0,5/5$ s avec $a = \{0,15; 0,2\}$ s et $t = \{10; 20\}$ s
T_{dep}	$\{140; 160; 180\}$ °C
Ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}]$	$\{3:1; 7:1; 15:1\}$

4.3.4.2 Mesures *in situ* avec la microbalance à quartz (QCM)

Les programmes utilisés pour réaliser les dépôts de In_2S_3 et du Cu_xS ont été ajustés pour les études QCM :

- Séquence ALD In_2S_3 : $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/\mathbf{0,5}]/5/0,5/5$ s
- Séquence ALD Cu_xS : $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/\mathbf{0,2}/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s. Un temps d'attente de 0,2 s a été utilisé au lieu de 0,15 s. Cette augmentation n'influence pas le dépôt, elle permet de simplifier le traitement des données QCM.

Les temps de dépôt théoriques pour In_2S_3 (11,5 s) et le Cu_xS (22,2 s) étaient expérimentalement plus courts et correspondaient après calcul à respectivement 11,44 s et 22,09 s (voir Annexe G).

Pour l'étude des mécanismes de croissance lors des travaux de synthèse du CIS, les paramètres propres à In_2S_3 ont été utilisés. Les valeurs rentrées dans le logiciel de la QCM ont donc été les suivantes : $d = 4,75$ g/cm³ et $Z = 0,27$. Les courbes présentées correspondent à la variation d'épaisseur en surface de la QCM moyennée sur dix cycles ALD.

Pour l'étude des mécanismes de croissance $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_x\text{S}$, les paramètres rentrés dans le logiciel de la QCM dépendaient du matériau déposé ou précurseur pulsé :

- Paramètres propres au Cu_xS utilisés pour :
 - un dépôt de Cu_xS sur un substrat couvert d' In_2S_3 .
 - une répétition de pulses de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ sur un substrat couvert d' In_2S_3 .
- Paramètres propres à In_2S_3 utilisés pour un dépôt d' In_2S_3 sur un substrat couvert de Cu_xS .

Les dépôts sur la QCM ont tous été réalisés suite à un dépôt d' Al_2O_3 ([45 ; 60] nm).

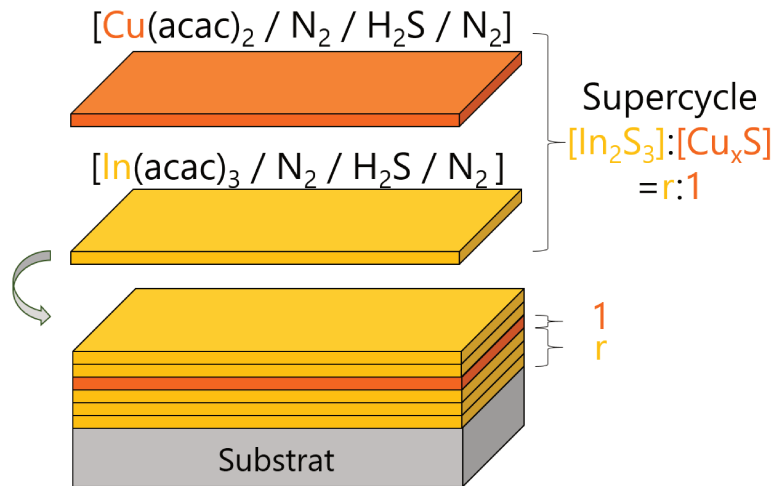


FIGURE 4.15 – Représentation schématique d'un supercycle ALD de dépôt du CuInS_2 par alternance entre des cycles ALD de l' In_2S_3 et du Cu_xS . Le ratio des cycles $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}]$ vaut $r:1$, avec r un paramètre variant entre 3 et 15.

Les variations de masse présentées sur les courbes de QCM sont calculées à partir de la variation de l'épaisseur déterminée par la QCM et de la densité expérimentale des films obtenus dans le réacteur Beneq TFS-200, soit $5,5 \pm 0,3 \text{ g/cm}^3$ pour le Cu_xS et $4,75 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$ pour l' In_2S_3 (XRR). La précision des valeurs de masse ou d'épaisseur données au cours de l'analyse a été améliorée en calculant la moyenne sur les 10 derniers points de l'étape discutée (exemple : la masse acquise à la fin de la purge de l' H_2S correspond à la moyenne des 10 derniers points mesurés avant la fin de la purge de l' H_2S).

Des variations très prononcées de la masse (positives ou négatives) qu'on pourra appeler « pics » apparaissent lors du pulse d' H_2S pour les courbes de croissance du Cu_xS sur les substrats d' In_2S_3 d'épaisseur 50, 115 et 250 Å et à la fin du pulse du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (correspondant au moment où un flux de N_2 passe dans la ligne entre la source solide et la chambre de réaction) pour les courbes de croissance sur les substrats d'épaisseur 50 et 155 Å. Nous suspectons qu'ils soient dus à une sensibilité élevée de la QCM aux changements de pression dus aux forts flux de gaz (H_2S et N_2) et/ou à un chauffage ponctuel. Ils seront donc considérés comme des artefacts de mesure [266][278].

4.3.5 Synthèse et caractérisations

Dans cette partie, nous présentons les résultats des expériences de dépôt du CIS et de caractérisations des films formés.

4.3.5.1 Synthèse de films avec le programme de dépôt du CIS - résultat général

De nombreuses expériences ont été menées afin de synthétiser du CIS dans le réacteur Beneq TFS-200. Elles ont toutes conduit à l'obtention d'un film inhomogène constitué de deux régions distinctes séparées par une fine interface (1-2 cm) est

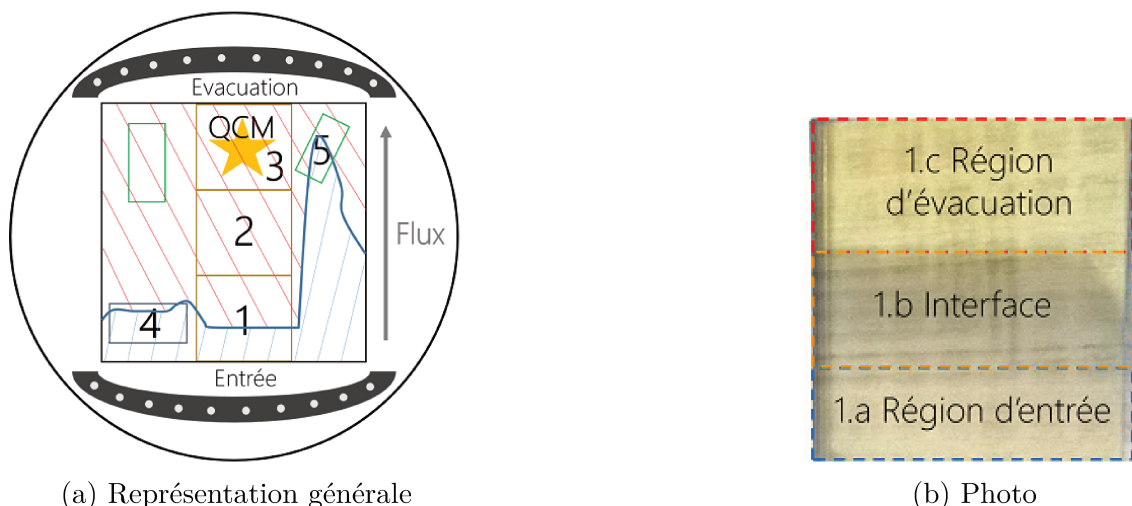


FIGURE 4.16 – (a) Représentation générale de la chambre de réaction et (b) photo du film obtenu sur verre boro 1 dans la chambre du réacteur Beneq TFS-200 pour un programme de dépôt de CIS avec $T_{dep} = 160\text{ °C}$ et un ratio [nombre de pulses d' $\text{In}(\text{acac})_3$]:[nombre de pulses de $\text{Cu}(\text{acac})_2$] = 7:1. Les quadrilatères colorés correspondent aux différents substrats (marron = boro, bleu = Mo et vert = Si).

visible à l'oeil nu. La Figure 4.16(a) représente cette observation pour un dépôt à $T_{dep} = 160\text{ °C}$ et avec un ratio [nombre de pulses d' $\text{In}(\text{acac})_3$]:[nombre de pulses de $\text{Cu}(\text{acac})_2$] = 7:1. Dans la suite de cette partie, tous les films analysés ont été déposés via un programme de dépôt de CIS avec $T_{dep} = 160\text{ °C}$ et un ratio [nombre de pulses d' $\text{In}(\text{acac})_3$]:[nombre de pulses de $\text{Cu}(\text{acac})_2$] = 7:1.

L'expression "région d'évacuation" fera référence à la région hachurée en rouge, du côté de l'évacuation des gaz par opposition à la "région d'entrée" hachurée en bleu (voir Figure 4.16(b)). Chaque substrat présent dans la chambre de réaction a été étudié à l'aide d'outils analytiques, afin de caractériser les propriétés du film obtenu en tout point de la chambre. Leur numérotation sert à les repérer spatialement (voir Figures 4.16(a)(b)). Les numéros 1, 2 et 3 correspondent à des substrats de verre boro, le numéro 4 a un substrat de verre sodocalcique recouvert d'une fine couche de Mo ($\approx 500\text{ nm}$) et le numéro 5 est un substrat de Si. Les lettres a, b et c indiquent la région considérée sur le substrat en verre boro où se situe l'interface. Dans la suite, les résultats des caractérisations sont successivement et indépendamment présentés, avant d'être globalement discutés.

4.3.5.1.1 Composition des couches

La cartographie XRF représentant la distribution des éléments Cu et In démontre leur présence commune sur le substrat en verre boro (1) (voir Figure 4.17). La répartition des deux éléments est ainsi à l'image de l'état visuel de la chambre sur la Figure 4.16(a). La région d'entrée est déplétée en In alors qu'au contraire, la région d'évacuation est majoritairement constituée d'In. Au niveau de l'interface, mesurant 1-2 cm de large, la concentration en In et Cu suit un gradient inversement proportionnel dans le sens du flux et vice-versa. Pour ce programme de dépôt, le Cu_xS paraît recouvrir la grande majorité de la surface du substrat Mo (4). L'In est seulement détecté dans la partie du film située du côté de la région d'évacuation.

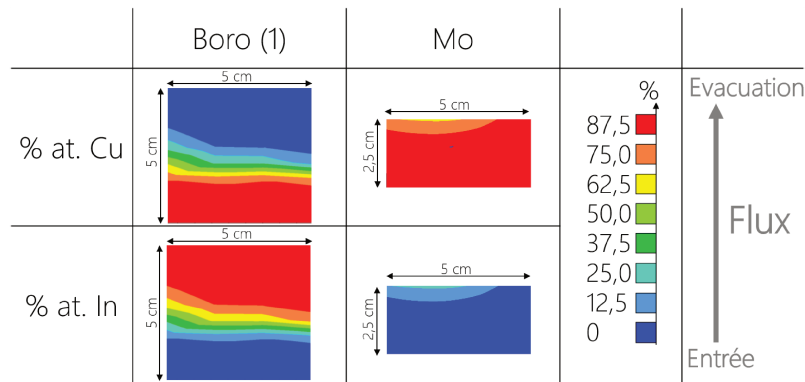


FIGURE 4.17 – Cartographies de fluorescence des rayons X (XRF) obtenues en analysant les films déposés sur les substrats boro (1) et Mo (2).

4.3.5.1.2 Épaisseur et résistance carrée

Les techniques XRR et "quatre pointes" ont permis de caractériser l'épaisseur, le GPC, la densité et la résistance carrée d'un dépôt en plusieurs points des substrats. Ces résultats sont indiqués dans le Tableau 4.13, pour un dépôt utilisant le programme du CIS répété sur 150 supercycles.

TABLE 4.13 – Valeurs de l'épaisseur, du GPC, de la densité et de la résistance carrée (R) des films déposés en plusieurs points de la chambre de réaction, pour un programme CIS de 150 supercycles.

Position de la mesure	Épaisseur (nm)	GPC (Å/cycle)	Densité (g/cm ³)	R (Ω/sq)
Substrat 1.a	23,6	0,20	5,5	280
Substrat 1.c	40,4	0,34	4,5	> 10 ⁸
Substrat 2	37,6	0,31	4,6	> 10 ⁸
Substrat 3	38,1	0,32	4,7	> 10 ⁸

On constate que l'épaisseur est presque deux fois supérieure dans la région d'évacuation (1.c, 2, 3) de la chambre comparée à la région d'entrée (1.a). Plusieurs évidences, parmi les résultats, rappellent la formation des composés binaires In₂S₃ et Cu_xS :

- La croissance dans la région d'entrée (0,2 Å/cycle) est proche du GPC du Cu_xS (0,17 Å/cycle pour 600 cycles). Rapporté au nombre de pulses de Cu(acac)₂, soit 1 par supercycle, ce GPC vaut 1,57 Å/sc. En comparaison, la croissance dans la région d'évacuation (0,31-0,34 Å/cycle) est légèrement supérieure au GPC de l'In₂S₃ (0,29-0,30 Å/cycle).
- La densité du substrat (1.a) correspond à celle du Cu_xS (5,52 g/cm³), tandis que celle des autres substrats est légèrement plus faible que celle de l'In₂S₃ (4,75 g/cm³), synthétisés dans le réacteur Beneq TFS-200.
- La valeur de la résistance carrée mesurée dans la région d'entrée est faible. Le film a une résistivité de 6,6.10⁻⁴ Ω.cm caractéristique de la phase digénite du Cu_xS et similaire aux valeurs mesurées par Schneider et al. [309] pour

une épaisseur équivalente. En comparaison, la résistance carrée de la région d'évacuation est très élevée, équivalente aux valeurs trouvées pour l' In_2S_3 .

4.3.5.1.3 Caractérisation structurale

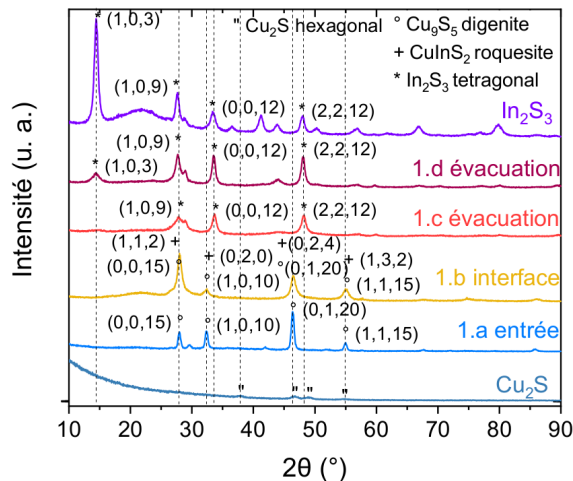


FIGURE 4.18 – Diffractogrammes GIXRD mesurés en différentes positions de la chambre du réacteur Beneq TFS-200. Comparaison avec les diffractogrammes GIXRD d'un film d' In_2S_3 (30 nm) et d'un film de Cu_xS (10 nm) synthétisés à $T_{dep} = 160$ °C dans le réacteur Beneq TFS-200.

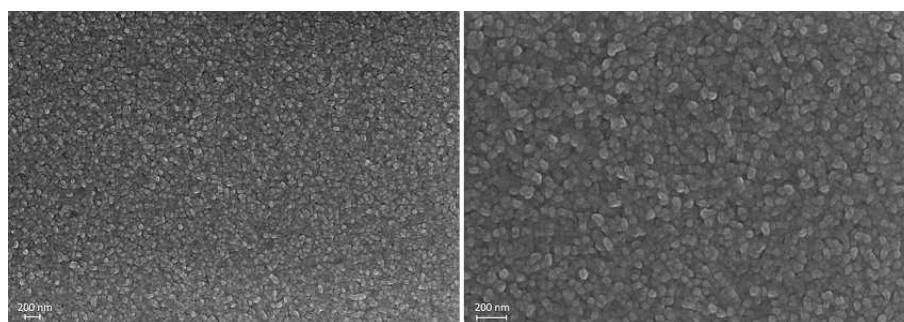
La GIXRD met en évidence la différence structurale du film en fonction de sa localisation dans la chambre (voir Figure 4.18) :

1. Le diffractogramme du film proche de l'entrée (1.a) présente les pics caractéristiques de la phase digénite de structure rhomboédrique (αDg métastable [310], ICCD 047-1748). Il diffère de celui d'un film de Cu_xS ultrafin (10 nm) synthétisé dans le réacteur Beneq TFS-200 (voir Partie 4.2), ce qui peut être attribué à la différence d'épaisseur des films [309].
2. Le diffractogramme mesuré sur une zone située à l'interface (1.b) présente les pics caractéristiques de la phase roquesite (CuInS_2 , ICCD 047-1372). Les pics principaux ont environ les mêmes positions angulaires que ceux visibles sur le premier diffractogramme. Cependant, les pics de plus faibles intensités se différencient. On peut notamment observer un pic positionné à 75° propre à la phase roquesite. De plus, les pics propres à la phase digénite positionnés aux angles $29,5^\circ$, 42° et 52° n'apparaissent pas sur ce deuxième diffractogramme.
3. Le diffractogramme de la partie haute du premier substrat (1.c) semble présenter les pics caractéristiques de la phase tétragonale de l' In_2S_3 . Il est néanmoins très différent de celui d'une couche mince d' In_2S_3 (30 nm) synthétisée dans le réacteur Beneq TFS-200 et ses pics sont légèrement décalés vers les plus grands angles. Ce décalage peut indiquer qu'une contrainte est appliquée à la structure cristalline. La diffusion d'une faible quantité de Cu ($<$ limite de détection par XRF) dans cette partie du film pourrait expliquer à la fois la contrainte et la différence d'orientation des cristallites.
4. Le diffractogramme du film déposé sur le substrat positionné au centre de la chambre (2) est similaire à celui du film (1.c). On constate aussi la présence de

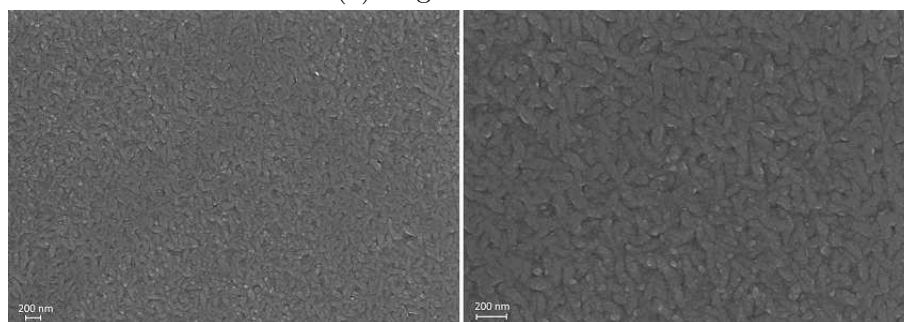
nouveaux pics et l'aire sous pic de ceux déjà présents est augmentée. On peut alors supposer que la cristallinité de l' In_2S_3 est améliorée pour cette position dans la chambre. La différence (nombre de pics, aire sous pic) avec le diffractogramme de l' In_2S_3 suggère que cette synthèse est altérée par l'utilisation du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans le programme de dépôt.

4.3.5.1.4 Morphologie

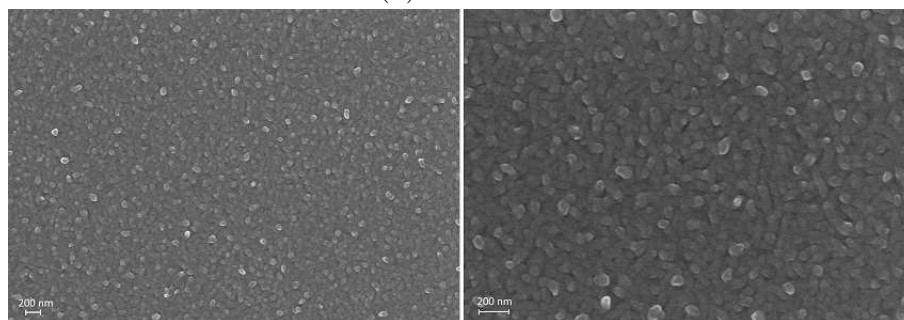
Nous avons étudié la morphologie du film déposé sur le substrat Mo (4) dans les trois régions : entrée, évacuation et interface (voir Figures 4.19).



(a) Région d'entrée.



(b) Interface.



(c) Région d'évacuation.

FIGURE 4.19 – Images MEB du film déposé sur le substrat Mo (4) prises dans les deux régions de composition distinctes et à l'interface.

1. La morphologie du film positionné dans la région d'entrée s'apparente à celle déjà observée pour une couche mince de Cu_xS élaborée dans le réacteur ASM F-120 (voir Figure F.1 en Annexe E).
2. La morphologie du film positionné dans la région d'évacuation ne ressemble pas à celle déjà observée pour une couche mince d'épaisseur similaire d' In_2S_3 (\approx

35 nm, voir Figure 3.15(b) dans la Partie 3.2.5.4.1). Cela confirme la différence structurale de ce matériau mise en évidence par GIXRD.

3. La morphologie évolue le long de l'interface entre les deux morphologies décrites précédemment. Au milieu de l'interface, une troisième morphologie est observée. Les cristallites sont en forme de cylindres parallèles à la surface. Cette morphologie ne correspond pas à celle du CIS synthétisé à partir des précurseurs acac dans le réacteur ASM F-120 [80].

4.3.5.1.5 Caractérisation optique

La Figure 4.20 montre que la transmittance diffère en fonction de la position des films dans la chambre de réaction. Le film situé dans la région d'entrée (1.a) a une transmittance similaire à celle du Cu_xS (voir Partie 4.2.2). Le film situé dans la région d'évacuation a une courbe de transmittance différente de celle de l' In_2S_3 (voir Partie 3.2.5.4.5). En effet, cette courbe présente un pic à $\lambda = 600$ nm, une diminution de la transmittance jusque $\lambda = 900$ nm, et une augmentation continue vers les plus grandes longueurs d'onde. La différence avec la courbe de l' In_2S_3 pourrait être imputée à la grande épaisseur du film caractérisée ici (100 nm vs [5 ; 60] nm pour les films d' In_2S_3 déjà caractérisés). A l'interface, le film présente une transmittance plus faible dans la région [550 ; 1200] nm. Celle-ci décroît légèrement lorsque la longueur d'onde augmente, ce qui peut indiquer la présence d'une concentration en porteurs libres importantes (modèle de Drude), telle qu'observée dans la couche de Cu_xS .

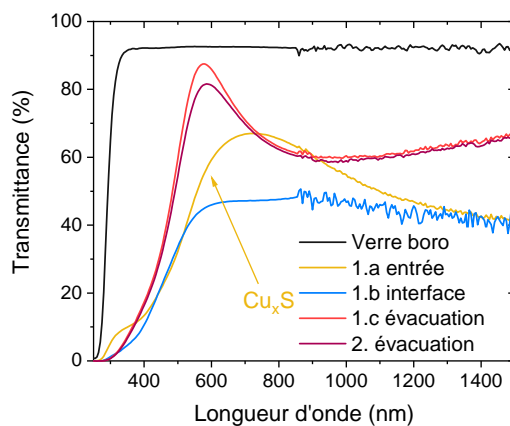


FIGURE 4.20 – Courbes de transmittance de films synthétisés en différentes positions de la chambre du réacteur Beneq TFS-200.

Les valeurs de gap confirment les observations précédentes (voir Tableau 4.14). Le film situé dans la région d'entrée (1.a) a des gaps (direct et indirect) similaires à ceux trouvés pour le Cu_xS (voir Partie 4.2.2). De plus, le film de la région d'évacuation (substrats 1.c et 1.d) présente un gap indirect analogue à celui de l' In_2S_3 (voir Partie 3.2.5.4.5). La détermination du gap pour le film situé à l'interface (1.b) est compliquée car les courbes $(\alpha \cdot E)^r$ présentent soit un régime linéaire par partie (gap indirect), soit n'en présente pas (gap direct).

4.3.5.1.6 Discussion

TABLE 4.14 – Valeur du gap (direct ou indirect) en fonction de la position du film dans la chambre du réacteur Beneq TFS-200.

Substrat	Gap direct (eV)	Gap indirect (eV)
1.a	2,50 ± 0,05	1,69 ± 0,05
1.c	/	2,10 ± 0,05
1.d	/	2,02 ± 0,05

Dans leur ensemble, les résultats de caractérisations mettent en évidence l'obtention d'un film mixte du type $\text{Cu}_x\text{S-CIS-In}_2\text{S}_3$. En entrée des flux, la présence de Cu_xS est confirmée par la XRF, les valeurs de densité et de résistivité électrique, la morphologie de surface, la GIXRD et les caractérisations optiques. Dans la région d'évacuation des flux, la présence d' In_2S_3 est suggérée par la XRF, les valeurs de densité et de résistivité électrique, la GIXRD et la valeur du gap. A l'interface (1-2 cm de large), les éléments Cu et In sont simultanément détectés par XRF. Leurs concentrations sont inversement proportionnelles lorsqu'on se déplace de l'entrée des flux vers l'évacuation. De plus, la phase roquesite est mise en évidence par GIXRD. Cette ségrégation spatiale des éléments est similaire à certains résultats de Schneider et al. obtenus lors du dépôt de CIS avec des précurseurs halides ou acétylacétonates dans un réacteur ASM F-120 [80].

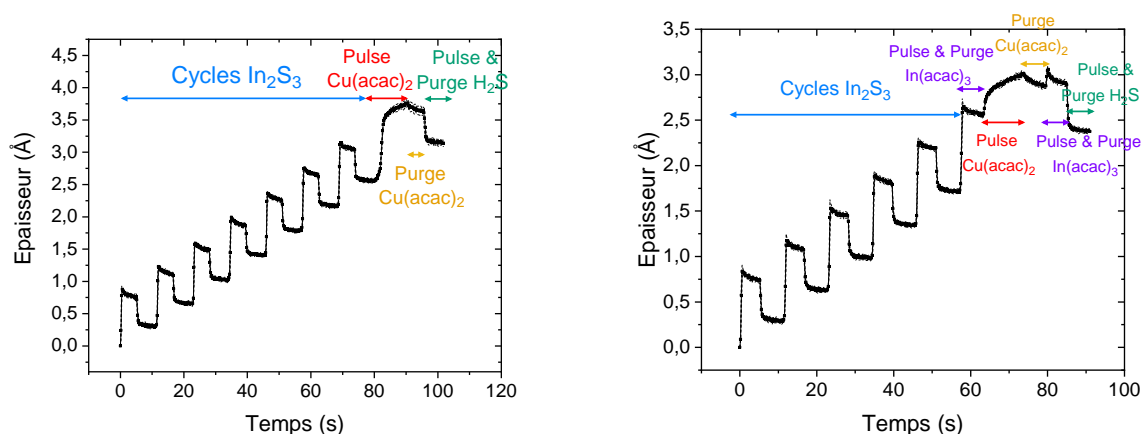
D'après nos résultats et ceux de Schneider et al. [80], le mécanisme justifiant la formation d'un film mixte consisterait en un échange entre une surface couverte d' In_2S_3 et les espèces réactives de surface pulsées séquentiellement durant le programme de dépôt du Cu_xS , i.e. le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et l' H_2S . La réaction simplifiée suggérée est la suivante :



D'après nos mesures XRF, cette réaction est totale dans les zones de la chambre de réaction que le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ atteint car l'In n'y est plus détecté. Des réactions d'échange similaires entre un précurseur de cuivre et un matériau binaire soufré ont déjà été discutées dans plusieurs études : $\text{Cu}_2(\text{dba})_2$ sur ZnS [275], CuCl sur In_2S_3 [80] et $\text{Cu}_2(\text{dba})_2$ sur Sb_2S_3 [155].

Le suivi de la variation de l'épaisseur par QCM lors des expériences de synthèse du CuInS_2 permet de constater une augmentation de l'épaisseur lors du pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (voir Figure 4.21(a)). De la matière se dépose donc sur la QCM située dans la région d'évacuation lors de ce pulse. La réaction de correspond probablement pas au mécanisme d'échange décrit ci-dessus (voir Equation 4.16) puisque du Cu n'est pas détecté dans cette partie de la chambre. L'étude des mécanismes de croissance montre que cette augmentation d'épaisseur dépend de la molécule pulsée avant le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (voir Figure 4.21(b)). Lorsqu'il s'agit d' $\text{In}(\text{acac})_3$, l'épaisseur ne croît pas autant durant le pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ que quand il s'agit d' H_2S . Nous pouvons suggérer que la QCM met en évidence le dépôt de groupements d'In, émis en tant que sous-produit de la réaction 4.16, qui se déroule dans la région d'entrée de la chambre. L'accroissement en épaisseur sur la QCM, lors du pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$, dépend alors de l'état de la saturation de la surface en groupement $\text{In}(\text{acac})_x$.

Cette émission-adsorption de groupements d' $\text{In}(\text{acac})_x$ pendant le pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$



(a) Séquence avec pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ précédé par un pulse d' H_2S .

(b) Séquence avec pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ précédé par un pulse d' $\text{In}(\text{acac})_3$.

FIGURE 4.21 – Mécanismes de croissance enregistrés avec la QCM. Dépôt réalisé avec les programmes ajustés pour la QCM, à $T_{dep} = 160$ °C, avec un ratio [nombre de pulses d' $\text{In}(\text{acac})_3$]:[nombre de pulses de $\text{Cu}(\text{acac})_2$] = 7:1, pour deux séquences.

pourrait expliquer l'altération des propriétés du film d' In_2S_3 . En effet, synthétisé via le programme du CIS, il possède une structure cristalline distincte de celui synthétisé avec le programme de l' In_2S_3 (voir Chapitre 3). La présence de Cu en infime concentration et ayant diffusé dans le film pourrait aussi expliquer cette différence. Les paramètres adaptés à la réalisation d'un dépôt homogène de CIS dans le réacteur Beneq TFS-200, constituant notre objectif, doivent encore être déterminés. La variation de T_{dep} et du ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}]$ a permis à Schneider et al. de modifier la position de l'interface et/ou de former un composé de CuInS_2 homogène [80]. Nous avons aussi testé la modification de ces paramètres dans le réacteur Beneq TFS-200, les résultats sont présentés dans la suite de ce chapitre.

4.3.5.2 Variation du ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}]$

Nous présentons ici l'allure du dépôt et la caractérisation de films obtenus pour deux ratios $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}]$ supplémentaires (3:1 et 15:1) par rapport au ratio 7:1 précédemment présenté ($T_{dep} = 160$ °C).

D'après les Figures 4.22, la modification du ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}]$ impacte l'aspect visuel du dépôt dans la chambre du réacteur Beneq TFS-200. Une diminution du ratio (3:1) entraîne un décalage de l'interface vers la région d'évacuation. Une augmentation du ratio (15:1) entraîne au contraire un décalage vers la région d'entrée.

D'après la XRF, les observations et conclusions suivantes peuvent être énoncées pour chaque ratio :

1. Pour le ratio 3:1 (voir Figure 4.23(a)), l'interface, large d'environ 1-2 cm, se situe au niveau du substrat de verre boro (2) donc au milieu de la chambre. Elle a dépassé le substrat de Mo (4) qui semble entièrement recouvert de Cu_xS . On peut alors supposer que l'extension de la région d'entrée, composée de Cu_xS , dépend majoritairement de l'épaisseur d' In_2S_3 déposée entre chaque pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$. L'interface progresserait alors dans la chambre de réaction dès que le film d' In_2S_3 en amont des flux serait transformé en Cu_xS , ce qui renforce

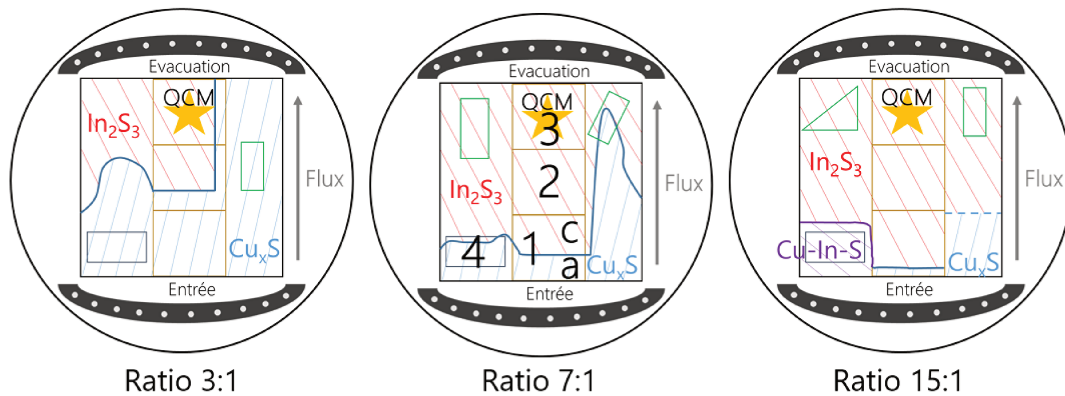


FIGURE 4.22 – Représentation du film mixte Cu_xS -CIS- In_2S_3 obtenu dans la chambre du réacteur Beneq TFS-200 en fonction du ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}]$ pour un dépôt à $T_{dep} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$. La numérotation des substrats, servant à les repérer spatialement, est indiqué sur le schéma central.

l'hypothèse de la réalisation du mécanisme d'échange d'Equation 4.16.

2. Pour le ratio 15:1 (voir Figure 4.23(b)), l'interface est très proche de l'entrée des flux, positionnée sur le substrat de verre boro (1). On y détecte du Cu, avec une concentration maximale de 15 %. Sur le substrat de Mo (4), du Cu ([10 ; 22] %) et de l'In sont détectés sur l'ensemble de la surface. C'est la première fois que cette présence simultanée est constatée sur une interface aussi large et avec une si faible variation de composition. L'obtention d'une distribution plus homogène pourrait s'expliquer par une cinétique de réaction de surface plus lente entre le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et l' In_2S_3 , lorsque la couche d' In_2S_3 déposée précédemment au pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ est plus épaisse. Ce phénomène permettrait un meilleur transport du $\text{Cu}(\text{acac})_2$, ce qui expliquerait l'élargissement de la taille de l'interface sur ce substrat. L'augmentation du ratio serait donc bénéfique. Cependant, la distribution des éléments semble, même après un grand nombre de supercycles (125), dépendante de la nature du substrat.

Les valeurs de GPC, densité et de résistance carrée confirment les résultats de XRF : présence de Cu_xS dans la région d'entrée ($d = [5,5 ; 5,8] \text{ g/cm}^3$, $\rho = [4 ; 7] \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$) et présence d' In_2S_3 ($d = [4,5 ; 4,7] \text{ g/cm}^3$, $R > 10^8 \text{ } \Omega/\text{sq}$) dans la région d'évacuation (voir Tableau 4.15). Quand elle a pu être mesurée, l'épaisseur se révèle deux fois plus faible dans la région d'entrée (GPC = [0,1 ; 0,2] Å/cycle) que dans la région d'évacuation (GPC = [0,27 ; 0,34] Å/cycle).

4.3.5.3 Variation de la température de dépôt

Nous présentons ici l'allure du dépôt et la caractérisations de films pour trois T_{dep} différentes (140 °C, 160 °C, 180 °C), avec un ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}] = 3:1$ et un nombre de supercycles constant de 380.

D'après la Figure 4.24, la température de dépôt modifie la position de l'interface dans la chambre du réacteur Beneq TFS-200. D'après la XRF (voir Figure 4.25), l'interface a une largeur de 1-2 cm pour les trois expériences, du Cu est seulement détecté dans les régions d'entrée alors que l'In l'est seulement dans les régions d'éva-

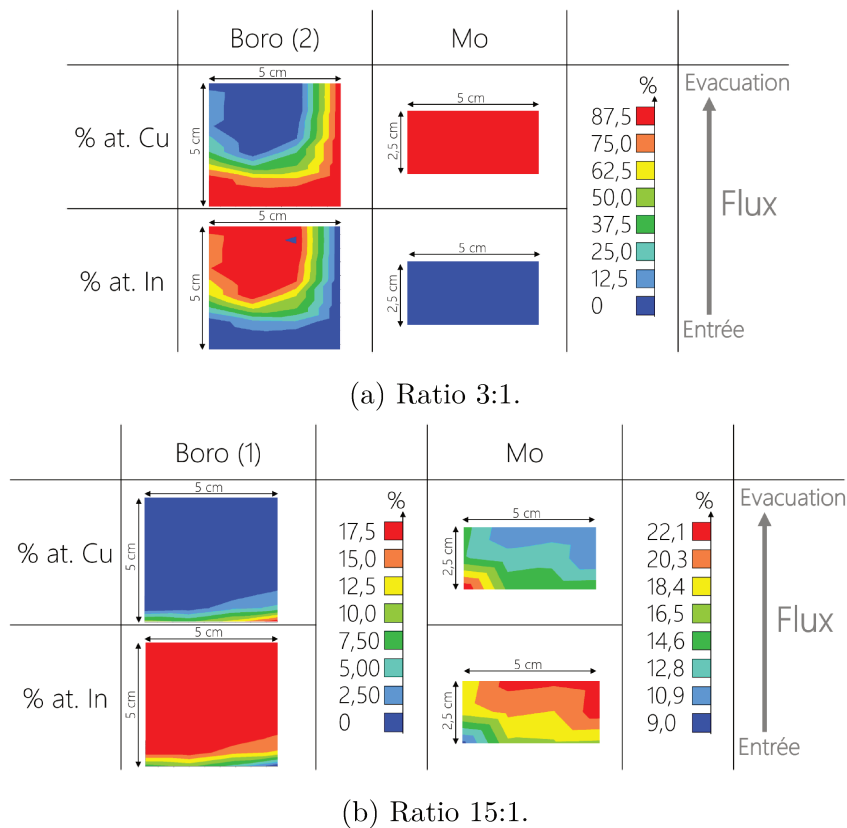


FIGURE 4.23 – Cartographies XRF obtenues en analysant les films déposés sur les substrats de verre boro (1-3) et Mo (4). Dépôt réalisé avec le programme du CIS, à $T_{dep} = 160\text{ °C}$, pour trois ratios $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}]$. Comparer avec Figure 4.17.

cuation. Les observations et conclusions suivantes peuvent être énoncées pour chaque T_{dep} :

1. La diminution de la température, à 140 °C , entraîne un décalage de l'interface vers la région d'entrée. On visualise également une zone sans dépôt, située sur le substrat en verre boro proche de l'évacuation (3). Celle-ci s'apparente à l'inhomogénéité observée pour un dépôt d' In_2S_3 à $T_{dep} = 160\text{ °C}$ (voir Figure 3.6). Cela confirme la diminution de la réactivité de l' $\text{In}(\text{acac})_3$ lorsque T_{dep} diminue. Un allongement de la durée du pulse d' $\text{In}(\text{acac})_3$ serait nécessaire pour couvrir l'intégralité de la surface de la chambre dans ces conditions.
2. L'augmentation de la température, à 180 °C , entraîne un décalage de l'interface vers la région d'évacuation. La région d'entrée couvre alors la grande majorité de la chambre. D'après la loi d'Arrhénius, la réactivité du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ sur une surface d' In_2S_3 est plus élevée quand la température augmente (voir Equation 1.15). Pour un même flux (T_{source} stable), plus de molécules réagiraient donc en surface, ce qui permet de détecter du Cu sur une plus grande surface de la chambre.

Les valeurs de GPC, densité, rugosité et de résistance carrée confirment la présence de Cu_xS ($d = [5,6; 5,8]\text{ g/cm}^3$, $\rho = [5; 8] \cdot 10^{-4}\ \Omega \cdot \text{cm}$) et In_2S_3 ($d = [4,4; 4,7]\text{ g/cm}^3$, $R > 10^8\ \Omega/\text{sq}$) respectivement dans ces deux régions (voir Tableau 4.16). Le GPC diminue pour les deux matériaux lorsque T_{dep} augmente (Cu_xS : de 0,18 à 0,11 Å/cycle de 140 à 180 °C ; In_2S_3 : de 0,30 à 0,27 Å/cycle de 140 à 160

TABLE 4.15 – Valeurs de l'épaisseur, du GPC, de la densité et de la résistance carrée des films déposés en plusieurs points de la chambre de réaction en fonction du ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}]$. Programme de dépôt du CIS, pour $T_{dep} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$. "nbre sc" = nombre de supercycles.

Ratio (nbre sc)	Substrat	e (nm)	GPC ($\text{\AA}/\text{cycle}$)	Densité (g/cm^3)	R (Ω/sq)
3:1 (380)	1	17,4	0,11	5,8	250
	2	40,9	0,27	4,6	$> 10^8$
	3	40,6	0,27	4,7	$> 10^8$
7:1 (150)	1.a	23,6	0,20	5,5	280
	1.c	40,4	0,34	4,5	
	2	37,6	0,31	4,6	$> 10^8$
	3	38,1	0,32	4,7	$> 10^8$
15:1 (125)	1.c	71,5	0,36	4,7	$> 10^8$
	2	66	0,33	4,7	$> 10^8$
	3	66,8	0,33	4,7	$> 10^8$

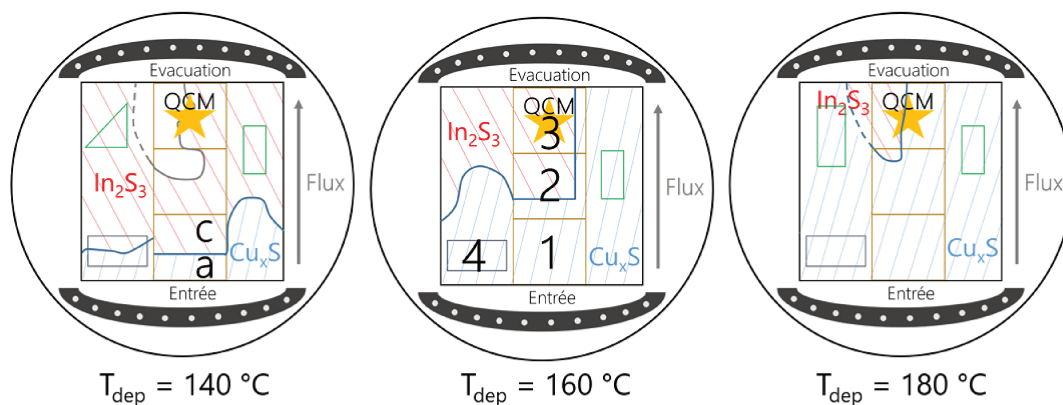


FIGURE 4.24 – Représentation du film mixte Cu_xS -CIS- In_2S_3 obtenu dans la chambre du réacteur Beneq TFS-200 en fonction de T_{dep} pour un dépôt de 380 supercycles, avec un ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}] = 3:1$.

$^\circ\text{C}$).

Des mesures en GIXRD ont permis de caractériser la structure cristalline du film de Cu_xS dont la croissance s'effectue par substitution d'un film d' In_2S_3 , en fonction de T_{dep} . Elles ont été effectuées sur le substrat en verre boro (1), positionné près de l'entrée des flux. Les trois diffractogrammes présentent quatre pics localisés à des positions angulaires similaires : 28° , $32,3^\circ$, $46,5^\circ$ et 55° . Ceux-ci sont caractéristiques des phases cubiques Cu_2S (ICCD 053-0522) et $\text{Cu}_{7,2}\text{S}_4$ (digénite, ICCD 01-072-1966). Le diffractogramme du film déposé à $180 \text{ }^\circ\text{C}$ présente en plus deux autres pics, positionnés à $37,7^\circ$ et $48,8^\circ$. Ils peuvent être caractéristiques de la formation de djurleite ($\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$, ICCD 034-0660) ou de chalcocite hexagonale (Cu_2S , ICCD 026-1116). L'apparition d'une phase riche en Cu avec l'augmentation de la température de dépôt a déjà été reportée par Reijnen et al. [305] et a été expliquée par la décomposition du $\text{Cu}(\text{thd})_2$ pour $T \geq 175 \text{ }^\circ\text{C}$. La réduction du Cu via la décomposition du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ pourrait aussi expliquer ce changement de struc-

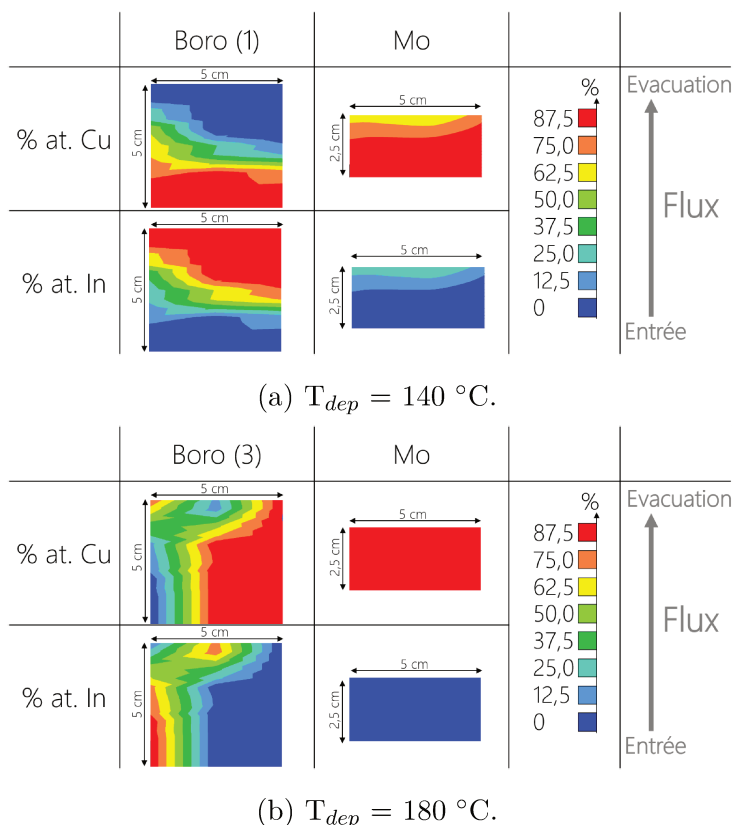


FIGURE 4.25 – Cartographies XRF obtenues en analysant les films déposés sur les substrats de verre boro (1-3) et Mo (4). Dépôt réalisé avec le programme du CIS, pour un ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}] = 3:1$ et différentes T_{dep} . Comparer avec Figure 4.23(a).

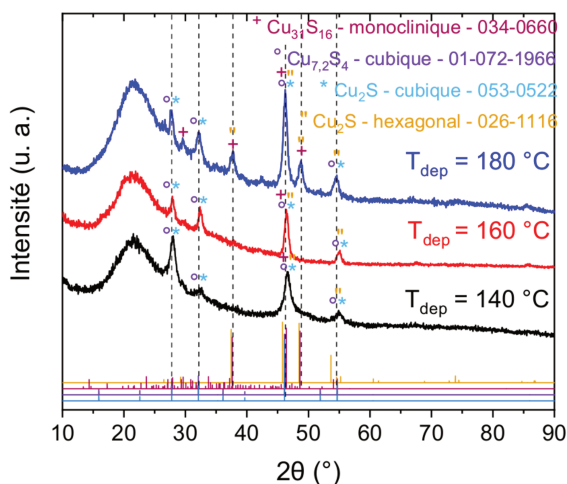


FIGURE 4.26 – Diffractogrammes GIXRD de films de Cu_xS , synthétisés via le programme de dépôt du CIS dans le réacteur Beneq TFS-200, avec un ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}] = 3:1$, pour différentes T_{dep} .

ture cristalline. On constate d'ailleurs une légère augmentation de la résistivité : $7,3 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ pour $T_{dep} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ contre $[4; 6] \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ pour $T_{dep} < 180 \text{ }^\circ\text{C}$. On constate également un amincissement des pics lorsque T_{dep} augmente, malgré une réduction de l'épaisseur du film, ce qui indique une nette amélioration de la cristallinité du film. La relativement forte intensité du pic positionné à 28° pour le

TABLE 4.16 – Valeurs de l'épaisseur, du GPC, de la densité et de la résistance carrée des films déposés en plusieurs points de la chambre de réaction en fonction de T_{dep} . Programme de dépôt du CIS de 380 supercycles, pour un ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}] = 3:1$.

T_{dep} (°C)	Substrat	e (nm)	GPC (Å/cycle)	Densité (g/cm ³)	R (Ω/sq)
140	1.a	28	0,18	5,6	185
	1.c	45,5	0,30	4,4	$> 10^8$
160	1	17,4	0,11	5,8	250
	2	40,9	0,27	4,6	$> 10^8$
	3	40,6	0,27	4,7	$> 10^8$
180	1	14,5	0,10	5,6	508
	3-droite				366

diffractogramme " $T_{dep} = 140$ °C" peut s'expliquer par la contribution du pic de la phase CuInS_2 de l'interface. En effet, la région d'entrée étant petite pour ce dépôt, la mesure de GIXRD a été faite sur une surface englobant une partie de l'interface.

4.3.5.4 Variation de l'épaisseur du substrat et du temps de pulse du $\text{Cu}(\text{acac})_2$

D'après les différentes représentations de la chambre, la position de l'interface semble dépendre également de l'emplacement, de l'épaisseur et de l'épaisseur des substrats. Pour vérifier cette hypothèse, un dépôt a été effectué sur des substrats verre boro de différentes épaisseurs, positionnés côte à côte dans la chambre de réaction. Nous avons utilisé un programme CIS, avec un temps de pulse du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ de 20 s (au lieu de 10 s) (l'intérêt de ce choix est discuté plus tard dans le texte), à $T_{dep} = 160$ °C et pour un ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}] = 7:1$. La Figure 4.27 représente l'allure de ce dépôt dans la chambre du réacteur Beneq TFS-200. Elle montre la différence de position de l'interface en fonction de l'épaisseur des substrats (3 mm au centre vs 1 mm à droite). Le transport du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ semble favorisé lorsque le substrat est fin (1 mm). En effet, du Cu est détecté par XRF jusque la zone d'évacuation sur le côté droit du dessin. En comparaison, l'interface est positionnée en amont du substrat central lorsque le flux passe au-dessus des substrats de 3 mm d'épaisseur. On peut en déduire que la concentration du gaz en $\text{Cu}(\text{acac})_2$ est plus importante dans les parties basses de la chambre de réaction. Cela peut découler d'une difficulté à obtenir un flux massique en $\text{Cu}(\text{acac})_2$ suffisamment important pour saturer la chambre de réaction, relativement au temps et à la vitesse de transport (voir Partie 4.2.5.1).

Lors de cette expérience, la durée du pulse du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ a été augmentée afin d'étudier son influence sur le dépôt. Cette augmentation permet de décaler la position de l'interface vers la région d'évacuation, sur les substrats verre boro centraux, comparativement au même dépôt avec un temps de pulse de 10 s (voir Figure 4.16). Le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ semble en effet progresser uniquement dans les zones où l' In_2S_3 a été complètement substitué. La position de l'interface dépend alors de la quantité de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ transportée lors de chaque pulse. Cette constatation nous permet de supposer que la vitesse de réaction lors du mécanisme d'échange est supérieure à la vitesse de transport du $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

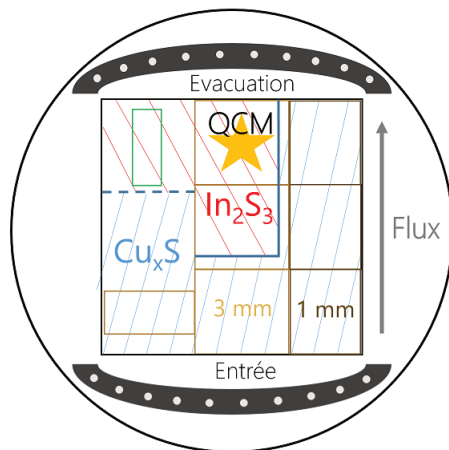


FIGURE 4.27 – Représentation du film mixte $\text{Cu}_x\text{S-CIS-In}_2\text{S}_3$ obtenu dans la chambre du réacteur Beneq TFS-200 pour un dépôt de CIS, à $T_{dep} = 160\text{ °C}$, avec un ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}] = 7:1$ et un temps de pulse du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ de 20 s. Comparaison de la position de l'interface en fonction de l'épaisseur des substrats verre boro (3 mm sur la rangée centrale, 1 mm sur la rangée de droite). Position des régions vérifiée par XRF et par résistance carrée.

4.3.5.5 Conclusion

Les expériences de synthèse du CuInS_2 dans le réacteur Beneq TFS-200 n'ont pas permis la réalisation d'un dépôt homogène recouvrant toute la chambre. En effet, un film mixte du type $\text{Cu}_x\text{S-CIS-In}_2\text{S}_3$ a jusqu'à présent été obtenu, avec dans la région d'entrée des gaz, du Cu_xS , dans la région d'évacuation des gaz, de l' In_2S_3 et à l'interface, du $\text{Cu}_x\text{I}_y\text{S}_z$ aux concentrations en Cu et In inversement proportionnelles lorsqu'on se déplace dans la direction du flux. Les deux régions extrêmes ont été finement étudiées via de multiples caractérisations (structurales, optiques, électriques, morphologiques, composition, épaisseur, densité). La caractérisation du film à l'interface est cependant compliquée car cette région est étroite et inhomogène. La variation de paramètres comme le ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}]$, la température de dépôt et le temps de pulse du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ a permis de déplacer l'interface dans la chambre de réaction vers l'entrée ou vers l'évacuation des gaz. En comparaison des travaux de Schneider et al. [80], les modifications des paramètres choisis n'ont cependant pas permis l'élargissement de l'interface, à l'exception de l'utilisation du ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}] = 15:1$ ayant permis de détecter du Cu et de l'In sur la totalité de la surface d'un substrat de Mo. Cette piste mériterait d'être davantage approfondie à l'avenir. L'élargissement de l'interface constitue notre objectif pour optimiser la quantité de CIS synthétisée. Il est en effet nécessaire d'obtenir du CIS homogène sur une surface suffisamment grande pour réaliser une cellule "tout-ALD". A défaut de l'avoir obtenu dans le réacteur Beneq TFS-200, nous avons employé le réacteur ASM F-120 pour synthétiser la couche d'absorbeur en s'appuyant sur les précédents travaux du laboratoire [80]. Le programme a nécessité quelques ajustements comme présentés en Annexe H.

Les paramètres adaptés à la réalisation d'un dépôt homogène de CIS dans le réacteur Beneq TFS-200 doivent encore être déterminés. Pour ce faire, nous avons jugé essentiel d'améliorer notre compréhension du mécanisme d'échange (voir Équa-

tion 4.16), via une étude avec la QCM des mécanismes réactionnels ayant lieu entre les précurseurs gazeux et les films déjà déposés.

4.3.6 Étude des mécanismes de croissance $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Cu}_x\text{S}$

Les difficultés du dépôt du ternaire CuInS_2 (CIS) dans la chambre du réacteur Be-neq TFS-200 ont motivé une étude des mécanismes de croissance. Elle a consisté en la réalisation de plusieurs expériences dont l'objectif était principalement de mettre en évidence le mécanisme d'échange, qui pourrait être décrit par l'équation simplifiée 4.16. Ce phénomène n'a pas été directement confirmé par les précédentes études avec la QCM. En effet, nous supposons que le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ n'arrivait généralement pas jusqu'à la microbalance placée dans la région d'évacuation puisqu'il était consommé en amont via le mécanisme d'échange. Afin de prévenir cette consommation totale, nous avons eu l'idée de recouvrir initialement la surface de la chambre de dépôt par un matériau plus stable. Ainsi, la chambre de réaction et la QCM ont été passivées entre chaque dépôt par une couche d'environ 50 nm d'alumine (Al_2O_3). Le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ réagit sur ce substrat (voir Partie 4.2.6.2) mais sans être entièrement consommé via un mécanisme d'échange cationique ce qui lui permet d'être transporté jusqu'à la QCM. Cette méthode rend alors possible la localisation de la réaction à étudier sur la QCM en y déposant préalablement le film voulu. Par exemple, l'étude des mécanismes réactionnels entre un film d' In_2S_3 et le précurseur $\text{Cu}(\text{acac})_2$ nécessitait les étapes suivantes (représentation de la chambre Figure 4.28) :

1. recouvrement du quartz de la QCM par de l' In_2S_3 d'épaisseur souhaitée.
2. dépôt d'un film barrière d' Al_2O_3 dans toute la chambre de dépôt après avoir ôté le quartz couvert d' In_2S_3 .
3. remise en place du quartz couvert d' In_2S_3 .

Exempt des perturbations, les enregistrements QCM témoignent seulement des mécanismes réactionnels entre les précurseurs pulsés et le film initialement présent sur la QCM. Seuls les potentiels résidus présents initialement dans la chambre de dépôt et dans les lignes entre les sources et la chambre pourraient impacter la croissance mesurée.

Parmi les expériences menées, certaines consistaient à faire varier l'épaisseur du film d' In_2S_3 déposé sur la QCM sur lequel devait réagir du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ou la séquence $\text{Cu}(\text{acac})_2/\text{H}_2\text{S}$. Par comparaison, un dépôt d' In_2S_3 sur un substrat Cu_xS a été conduit et est d'abord présenté (voir Tableau 4.17).

4.3.6.1 Mécanismes de croissance d'un film d' In_2S_3 sur un substrat de Cu_xS

Initialement un film de Cu_xS d'épaisseur 9,5 nm a été déposé sur le quartz de la QCM. L'impact des cycles d' In_2S_3 sur l'épaisseur a ensuite été suivi (voir Figure 4.29(a)). L'épaisseur croît du début à la fin des 450 cycles du dépôt de l' In_2S_3 mais sa variation est de plus en plus lente. La régression linéaire par partie de la courbe montre que le GPC diminue progressivement et de manière continue d'environ 0,71 Å/cycle sur les premiers cycles jusqu'à 0,38 Å/cycle sur les derniers cycles. La croissance de l' In_2S_3 est donc affectée par le substrat de Cu_xS sur une grande épaisseur. Elle est maximale lors des premiers cycles du dépôt (15-50^{ème}

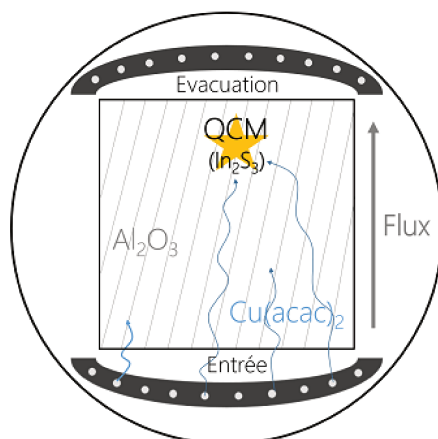


FIGURE 4.28 – Représentation de la chambre du réacteur Beneq TFS-200, passivée avec de l' Al_2O_3 , pour l'étude des mécanismes réactionnels entre du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ gazeux et un film d' In_2S_3 couvrant ici seulement la QCM.

TABLE 4.17 – Récapitulatif des expériences menées dans le cadre de l'étude des mécanismes de croissance entre les précurseurs $\text{Cu}(\text{acac})_2$ - $\text{In}(\text{acac})_3$ - H_2S et les couches de sulfures In_2S_3 et Cu_xS déposées initialement sur le quartz de la QCM.

Expérience	Film déposé sur QCM (épaisseur)	Précurseur(s) pulsé(s) séquentiellement, $T_{\text{réacteur}}$
In_2S_3 sur Cu_xS	Cu_xS (95 Å)	$\text{In}(\text{acac})_3/\text{H}_2\text{S}$, 180 °C
$\text{Cu}(\text{acac})_2$ sur In_2S_3	In_2S_3 (22 Å)	$\text{Cu}(\text{acac})_2$, 160 °C
$\text{Cu}(\text{acac})_2$ sur In_2S_3	In_2S_3 (250 Å)	$\text{Cu}(\text{acac})_2$, 160 °C
Cu_xS sur In_2S_3	In_2S_3 (23 Å)	$\text{Cu}(\text{acac})_2/\text{H}_2\text{S}$, 160 °C
Cu_xS sur In_2S_3	In_2S_3 (50 Å)	$\text{Cu}(\text{acac})_2/\text{H}_2\text{S}$, 160 °C
Cu_xS sur In_2S_3	In_2S_3 (115 Å)	$\text{Cu}(\text{acac})_2/\text{H}_2\text{S}$, 160 °C
Cu_xS sur In_2S_3	In_2S_3 (250 Å)	$\text{Cu}(\text{acac})_2/\text{H}_2\text{S}$, 160 °C

cycles), ce qui est généralement caractéristique d'un dépôt assisté par le substrat [84]. La valeur de croissance minimale est mesurée lors des derniers cycles (au-delà du 350^{ème} cycle) et correspond au GPC déjà mesuré pour la croissance régulière de l' In_2S_3 (voir Chapitre 3). On peut ainsi supposer qu'après 20 nm de dépôt (épaisseur atteinte après 350 cycles), le GPC de l' In_2S_3 n'est plus influencé par l'état initial du substrat de Cu_xS sur lequel le film croît. Le film pousse alors sur lui-même avec un GPC constant.

La Figure 4.29(b) présente la variation de l'épaisseur lors des 5 premiers cycles. Ces cycles se caractérisent par une augmentation abrupte de l'épaisseur lors du pulse d' $\text{In}(\text{acac})_3$ puis par une diminution continue lors du reste du cycle. Le pulse d' H_2S n'est pas marqué par une baisse abrupte de l'épaisseur comme c'est le cas lors de la croissance régulière de l' In_2S_3 (voir Figure 3.8(c)) suggérant que le mécanisme de croissance est ici différent. Une inhibition par le substrat de la réaction entre la surface et l' H_2S peut être envisagée. Une réorganisation structurale des couches de

surface pourrait en être la cause comme un changement de phase du Cu_xS réduisant le besoin en atomes de soufre nouvellement adsorbés pour la croissance des couches d' In_2S_3 :



Cette inhibition semble disparaître lors des derniers cycles puisque le GPC évolue. Il atteint une valeur similaire à celle de la croissance régulière de l' In_2S_3 , donc on peut s'attendre à observer les mêmes mécanismes de croissance, soit une variation abrupte de l'épaisseur lors du pulse d' H_2S .

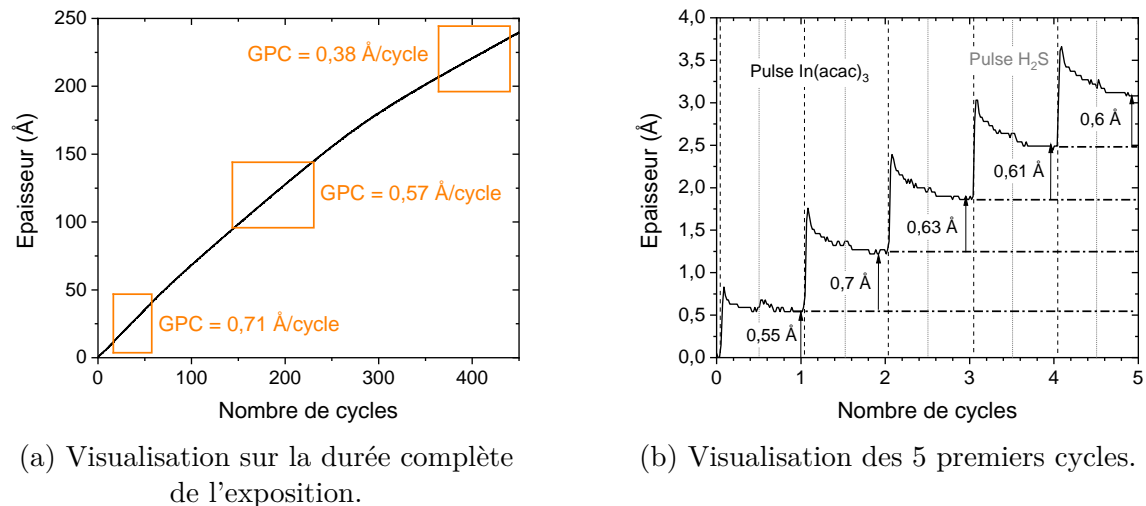


FIGURE 4.29 – Variation de l'épaisseur du dépôt d' In_2S_3 sur un substrat de Cu_xS (a) sur 450 cycles ; (b) sur les 5 premiers cycles. Programme $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/5/0,5/5$ s et $T_{dep} = 180$ °C.

C'est ce qui est constaté sur la Figure 4.30 présentant l'évolution de l'aspect de 5 cycles successifs d' In_2S_3 , répartis sur toute la durée du dépôt. Le gain d'épaisseur en fin de cycle diminue globalement lorsque la réaction de surface s'éloigne du substrat Cu_xS . L'adsorption lors du pulse d' $\text{In}(\text{acac})_3$ varie entre $[0,75 ; 1,05]$ Å mais aucune tendance globale ne s'en dégage. La désorption lors du pulse d' H_2S augmente par contre de manière importante au fur et à mesure de l'éloignement du substrat. On observe également une modification de l'aspect du cycle. Durant les premiers cycles, le pulse d' H_2S n'est pas marqué par une désorption nette et rapide de l'épaisseur, au contraire des derniers cycles. L'aspect global du cycle final, avec des variations d'épaisseur bien marquées durant les deux pulses de précurseur, correspond à l'aspect d'un cycle lors de la croissance régulière du dépôt de l' In_2S_3 .

D'après la Figure 4.30, la variation du GPC du début (16-20^{ème} cycles) à la fin du dépôt (441-445^{ème} cycles) dépend de la diminution d'épaisseur lors des étapes de pulse-purge d' H_2S . La réaction chimique de surface de l' H_2S sur des groupements de surface composés d'In mène généralement à un dégagement de groupements de type Hacac [265]. Ainsi la diminution de l'épaisseur lors de ce pulse est probablement proportionnelle à la désorption de groupements Hacac. Il est d'ailleurs possible de déterminer le nombre de ligands approximativement désorbés par molécule d' $\text{In}(\text{acac})_3$ après chaque purge de précurseur (k après $\text{In}(\text{acac})_3$ et x après H_2S) en se basant sur les ratios de réaction du cas idéal de formation de l' In_2S_3 (voir Equations 3.4 et 3.5). Les variations quantitatives d'épaisseur après un pulse ou à la fin d'une purge

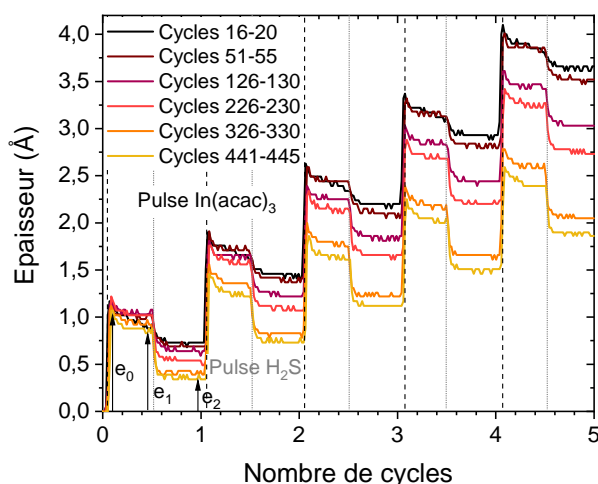


FIGURE 4.30 – Évolution de l'aspect de 5 cycles successifs $\text{In}(\text{acac})_3/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ répartis sur toute la durée du dépôt lorsque le film croît à partir d'un substrat de Cu_xS . Programme $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,5]/5/0,5/5$ s et $T_{dep} = 180$ °C.

(voir e_0 , e_1 et e_2 sur Figure 4.30) moyennées sur chaque intervalle de 5 cycles sont indiquées dans le Tableau 4.18 avec les résultats des calculs de R_2 , k et x . Pour calculer le ratio R_1 , on a considéré que la valeur de e_0 est obtenue avant la désorption de ligands.

TABLE 4.18 – Gain moyen d'épaisseur, valeurs des ratios et nombre moyen de ligands désorbés par molécule d' $\text{In}(\text{acac})_3$ après chaque purge de précurseur (k après $\text{In}(\text{acac})_3$ et x après H_2S), pour des cycles ou intervalles de cycles, en fonction de l'éloignement des réactions de surface du substrat Cu_xS .

Cycles	e_0 (Å)	e_1 (Å)	e_2 (Å)/GPC	$R_2=(e_1/e_2)$ $\pm \sigma$	k	x	$k+x$
1	0,83	0,58	0,55	1,05	1,24	0,14	1,38
2	1,22	0,80	0,7	1,14			
3	1,15	0,75	0,63	1,19			
4	1,15	0,76	0,61	1,25			
16-20	1,18	0,93	0,73	$1,28 \pm 0,01$	0,88	0,77	1,65
51-55	1,21	1,04	0,71	$1,47 \pm 0,03$	0,60	1,26	1,86
126-130	1,17	1,01	0,60	$1,69 \pm 0,04$	0,54	1,7	2,24
226-230	1,23	1,04	0,55	$1,88 \pm 0,04$	0,66	1,93	2,59
326-330	1,15	0,94	0,41	$2,28 \pm 0,1$	0,74	2,34	3,08
441-445	1,11	0,89	0,38	$2,34 \pm 0,04$	0,82	2,34	3,16

Comme observé sur la Figure 4.30, on constate avec les valeurs du Tableau 4.18 que la valeur de e_2 diminue progressivement tout au long du dépôt, tandis que e_0 et e_1 sont moins modifiées, exceptées lors des premiers cycles. Le nombre de ligands désorbés au cours d'un cycle ($k + x$) croît lorsque la réaction de surface s'éloigne du substrat de Cu_xS et s'accroît particulièrement lors de la purge suivant le pulse d' H_2S (x). D'après ces calculs, plus de trois ligands sont désorbés par molécule d' $\text{In}(\text{acac})_3$ lors des derniers cycles, ce qui est impossible. Cette erreur provient probablement du fait que l'hypothèse faite sur l'état initial e_0 est erronée. Il

y a probablement une désorption de ligands en parallèle de l'adsorption des groupements $\text{In}(\text{acac})_y$, soit à un temps précédent la lecture graphique de e_0 . Pour les cycles où le nombre de ligands désorbés est inférieur à trois (130 premiers cycles), on peut considérer qu'il y a soit de l'incorporation en résidus acac, soit, que leur désorption est prépondérante durant le pulse d' $\text{In}(\text{acac})_3$ avant lecture graphique de e_0 . Ces hypothèses pourraient être vérifiées grâce à un couplage QCM/QMS ou QCM/FTIR pour analyser les sous-produits de réaction émis sous forme gazeuse lors des réactions de surface [170] ou par une analyse quantitative de la variation de la concentration en C et O (groupements acac) dans un film constitué de l'empilement $\text{Cu}_x\text{S}/\text{In}_2\text{S}_3$. Pour étudier la diffusion à l'interface entre les atomes d'In et de Cu et la formation possible de liaisons Cu-O, une analyse XPS ou SIMS en épaisseur pourrait également se faire.

Il n'a pas été possible de déterminer k et x pour les cycles 2-3-4 du dépôt car la variation d'épaisseur lors du pulse d' H_2S n'est pas assez marquée (voir Figure 4.29(b)). Le 1^{er} cycle par contre diffère de ces derniers car le pulse d' H_2S est facilement repérable et l'épaisseur diminue peu après la fin de la purge de l' $\text{In}(\text{acac})_3$. Une désorption de 1,38 ligands acac par molécule d' $\text{In}(\text{acac})_3$ a ainsi pu être estimée. Du 1^{er} au 2^{ème} cycle, on constate une forte différence en termes de GPC (0,55 Å/cycle pour le 1^{er} cycle contre 0,7 Å/cycle pour le 2^{ème} cycle) et de gain d'épaisseur lors du pulse d' $\text{In}(\text{acac})_3$ (0,83 Å pour le 1^{er} cycle contre 1,22 Å pour le 2^{ème} cycle). C'est lors de ces premiers cycles que le dépôt est le plus impacté par l'état de surface du substrat. Comme le GPC et le gain d'épaisseur lors du pulse d' $\text{In}(\text{acac})_3$ sont plus faibles lors du 1^{er} cycle, on peut supposer que la surface initiale du substrat était moins réactive ou moins riche en sites d'adsorption que celle obtenue au début du 2^{ème} cycle. Les groupements de surface peuvent en effet se réarranger ou se désorber, ce qui contribue à réduire la réactivité de surface, si un temps d'attente long précède le dépôt/pulse suivant [170][207]. Le premier pulse d' H_2S permet probablement à la surface d'être saturée en groupements thiol contrairement à l'état initial. Dans la suite du dépôt, le gain d'épaisseur lors du pulse d' $\text{In}(\text{acac})_3$ varie mais ne montre pas de tendance à la baisse. Au contraire, le gain maximal est obtenu du 226^{ème} au 230^{ème} cycle. La variation de ce gain suggère que le nombre de sites réactifs accessibles pour l' $\text{In}(\text{acac})_3$ varie continûment tout au long du dépôt, ce qui peut être caractéristique d'une modification de la rugosité de surface. En effet, une surface rugueuse a une grande surface spécifique et donc présentera plus de sites réactifs au précurseur $\text{In}(\text{acac})_3$.

Pour finir, on peut constater l'absence de perte de masse mesurée sur l'ensemble d'un cycle. Ainsi, l'hypothèse d'un mécanisme de gravure des cycles d' In_2S_3 sur un substrat de Cu_xS peut être exclue.

Conclusion

La croissance par cycle d'un dépôt d' In_2S_3 est favorisée sur un substrat de Cu_xS synthétisé dans le réacteur Beneq TFS-200. Le GPC est plus élevé au début qu'à la fin du dépôt ($e > 20$ nm). L'aspect d'un cycle et le GPC varient continûment au fur et à mesure que le film croît. Lorsqu'une épaisseur de 20 nm est atteinte, le dépôt n'est plus affecté par le substrat car l'aspect du cycle et le GPC sont alors ceux observés pour une croissance régulière d' In_2S_3 . Cette étude a permis de suggérer le nombre de ligands désorbés lors de chaque pulse de précurseurs en tenant compte de la formation idéale de l' In_2S_3 . Pour finir, en l'absence de preuve évidente (perte

de masse), cette étude permet de postuler que le substrat de Cu_xS n'est pas gravé par le dépôt d' In_2S_3 . Pour démontrer l'absence d'un mécanisme d'échange de type cationique, il faudrait cependant effectuer une expérience supplémentaire consistant en la répétition de plusieurs pulses d' $\text{In}(\text{acac})_3$ sur un substrat de Cu_xS . Sans échange cationique, nous devrions observer une stabilisation de l'épaisseur après quelques cycles de dépôt, correspondant à la formation d'une monocouche d' In_2S_3 en surface.

4.3.6.2 Mécanismes réactionnels entre le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et un substrat d' In_2S_3 , influence de l'épaisseur du substrat

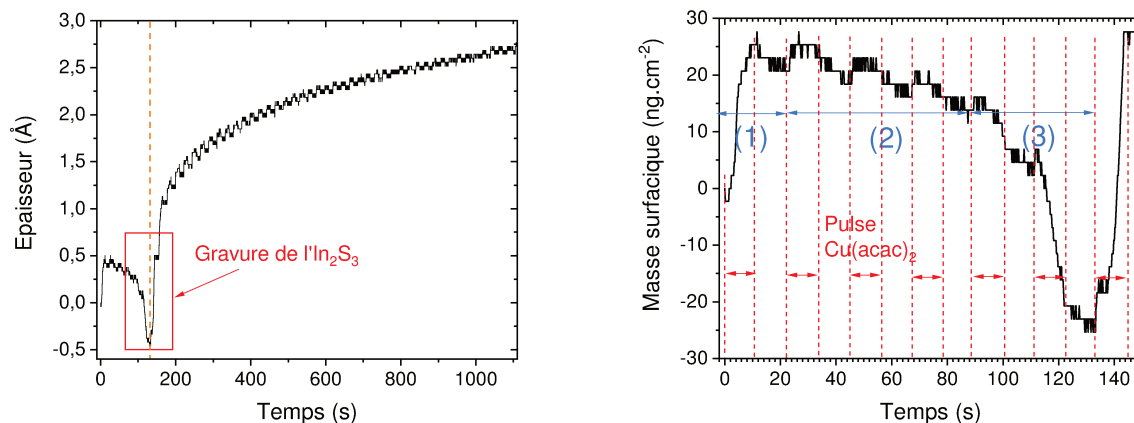
Dans cette partie, le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ n'est pas alterné avec des pulses d' H_2S (ces derniers sont remplacés dans le cycle du Cu_xS par un temps de pause d'une durée équivalente). Nous pouvons alors déterminer si son action seule suffit pour activer le mécanisme d'échange cationique avec l'In contenu dans le film en surface de la QCM. Deux substrats d' In_2S_3 d'épaisseurs différentes (22 et 250 Å) ont été soumis à des pulses de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (respectivement 50 et 39 pulses).

4.3.6.2.1 Mécanismes réactionnels entre le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et un substrat d' In_2S_3 d'épaisseur 22 Å

La Figure 4.31(a) présente l'évolution de l'épaisseur tout au long du dépôt, elle peut être scindée en deux parties. Durant la première partie (Figure 4.31(b)), la masse croît lors du premier pulse (21,2 ng/cm^2), oscille durant les trois suivants en diminuant légèrement puis chute lors des 5^{ème} et 6^{ème} pulses suggérant une désorption importante de matière. La deuxième partie commence au 7^{ème} pulse durant lequel la masse, donc l'épaisseur, augmente de manière importante : 50,6 ng/cm^2 ou 0,92 Å. Cette augmentation se poursuit lors des pulses suivants mais avec un GPC décroissant et une légère perte de masse visible durant les temps de purge. L'épaisseur (la masse) tend vers une valeur seuil égale à 2,67 Å (147 ng/cm^2). Entre le 7^{ème} et le 50^{ème} pulse, une épaisseur de 3,1 Å a ainsi été déposée.

La première partie ($t = [0 ; 130]$ s) peut être décomposée en trois étapes décrites ci-dessus et annotée sur la Figure 4.31(b). La première étape correspondant au premier pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ suggère une adsorption de groupements $\text{Cu}(\text{acac})_{(2-k)}$ en surface telle que présentée par l'équation 4.32 (en considérant $k = 1$).

Durant la deuxième étape, on peut supposer que les sites d'adsorption encore libres se remplissent en formant des liaisons avec des groupements $\text{Cu}(\text{acac})_{(2-k)}$. En effet, on visualise une légère augmentation de la masse au début de chaque nouveau pulse. En parallèle, on observe une diminution progressive de la masse pouvant être indicatrice d'une désorption de matière. Des phénomènes de désorption de matière ont déjà été décrits pour des composés multinaires sulfurés et sont généralement liés à la forte mobilité des cations [347]. Ils peuvent être couplés à une diffusion rapide des cations comme ce qui a été constaté lors de la synthèse du CZTS [348] et du ZnIn_xS_y [261]. Dans notre cas, on peut supposer que le Cu déjà adsorbé diffuse dans le film, entraînant des mécanismes d'échange tel que de l'interdiffusion avec l'In, un échange de ligands acac et de la désorption en phase gazeuse de composés métalliques comme l' $\text{In}(\text{acac})_3$. Si la diffusion est rapide, on peut aussi parler d'échange ionique en phase gazeuse [275]. Ces mécanismes d'échange peuvent être décrits sous



(a) Visualisation sur la durée complète de l'exposition.

(b) Visualisation des 7 premiers pulses.

FIGURE 4.31 – Évolution de l'épaisseur pour une exposition d'un substrat d' In_2S_3 d'épaisseur 22 \AA à 50 pulses successifs du précurseur $\text{Cu}(\text{acac})_2$; (a) pour la durée complète de l'exposition; (b) pour les 7 premiers pulses. Programme $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2 = [0,5/0,2/0,5/10/0,5]/10,5 \text{ s}$ et $T_{\text{réacteur}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

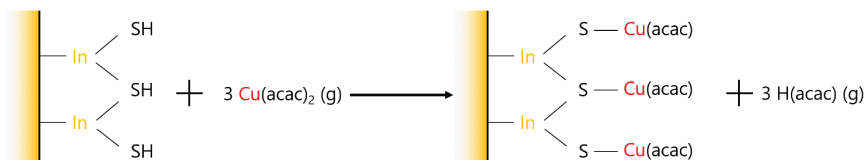


FIGURE 4.32 – Adsorption du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ sur un film d' In_2S_3 .

la forme de réaction chimique. Il est cependant important de préciser que plusieurs mécanismes peuvent se dérouler en parallèle, et qu'il est donc impossible, avec les résultats QCM seuls, de déterminer avec précision l'ordre exact des réactions et la stœchiométrie précise des phases formées (Cu_xS). Les réactions chimiques présentées ci-après sont indicatrices des mécanismes d'échange possibles (voir Figure 4.37).

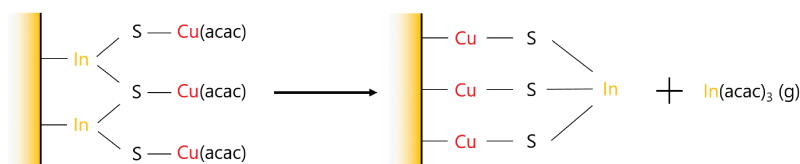
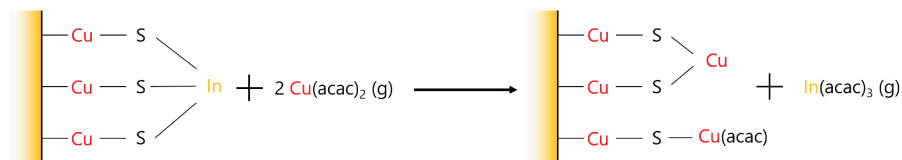
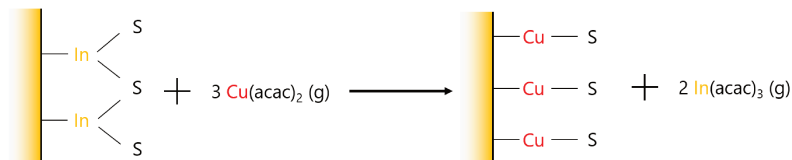


FIGURE 4.33 – Interdiffusion du Cu avec l'In et échange de ligands acac.

Les précédentes expériences de synthèse du CIS ayant montré une absence d'In dans les zones de la chambre de réaction où le Cu se trouvait (principalement dans la région d'entrée des flux), une désorption de l'In par un mécanisme d'échange de ligands avec les groupements Cu est fortement présumée. Ainsi la liaison préférentielle des ligands acac avec l'In plutôt qu'avec le Cu est suggérée. On peut aussi supposer que la liaison Cu-S est plus stable que la liaison In-S.

Durant la troisième étape, une forte perte de masse est visible. Elle peut soit être

FIGURE 4.34 – Echange ionique en phase gazeuse entre l'In en surface et le $\text{Cu}(\text{acac})_2$.FIGURE 4.35 – Echange ionique en phase gazeuse entre l'In en surface et le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ si le Cu n'a pas encore diffusé.

provoquée par une désorption en phase gazeuse d' $\text{In}(\text{acac})_3$ formée par mécanisme d'échange de ligands avec le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ pulsé ou par une réduction du Cu entraînant un changement de phase du film Cu_xS et une désorption de S gazeux.

Cas n° 1 : pour prouver qu'un mécanisme d'échange ionique en phase gazeuse a lieu, il faut montrer que la perte massique en groupement $\text{In}(\text{acac})_3$ est plus importante que le gain d'espèces adsorbés.

- Si la réaction 4.34 est respectée, un gain de masse devrait être observé. En effet, $2 \cdot M(\text{Cu}(\text{acac})_2) - M(\text{In}(\text{acac})_3) > 0$. Cette réaction d'échange avec désorption instantanée n'a donc probablement pas lieu.
- Si la réaction 4.35 est respectée, une perte de masse devrait être observée. En effet, $3 \cdot M(\text{Cu}(\text{acac})_2) - 2 \cdot M(\text{In}(\text{acac})_3) < 0$. Cette réaction de type échange ionique en phase gazeuse peut donc se dérouler durant cette troisième étape. On peut même estimer si l'échange cationique s'opère sur toute l'épaisseur du substrat en calculant la variation de masse nécessaire pour remplacer l'In sur les 22 Å d' In_2S_3 et en la comparant avec la variation de masse expérimentale. On sait que, les deux tiers de la masse surfacique de 1040 ng/cm² déposée initialement (correspondant au 22 Å) sont dus à la masse d'In seul, soit 733 ng/cm² (en considérant un dépôt sans contaminants). D'après l'équation 4.35, trois atomes de Cu remplacent deux atomes d'In, une masse de Cu égale à 647 ng/cm² serait donc nécessaire pour remplacer la totalité de l'In dans la couche de 22 Å ($m(\text{Cu}) = [1,5 \cdot m(\text{In}) \cdot M(\text{Cu})] / M(\text{In})$). Cela reviendrait à une perte de masse de 125 ng/cm². Or la perte de masse expérimentale vaut -24 ng/cm² (correspond à la masse atteinte à la fin du 6^{ème} cycle). Cela représente seulement 19 % de la perte de masse attendue si l'échange cationique s'opérait sur l'ensemble de l'épaisseur du substrat. Ainsi, on peut supposer à 4,2 Å, l'épaisseur impactée par le mécanisme d'échange via l'équation 4.35 durant les 6 premiers cycles.

Cas n° 2 : la réduction du Cu entraîne la conversion d'une phase stœchiométrique pauvre en Cu (comme CuS (covellite)) à une phase riche en Cu telle que présentée par l'équation 4.6. La perte de S, non compensée par une adsorption permettrait d'expliquer la forte perte de masse durant cette troisième étape. Cependant, il serait étonnant d'observer ce changement de phase dès la(les) première(s) monocouche(s)

de Cu déposée(s).

La deuxième partie de la Figure 4.31(a) présente un gain global d'épaisseur. Cependant, lors de chaque temps de purge l'épaisseur diminue, suggérant soit une désorption de molécules de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ faiblement liées à la surface, soit une désorption d' $\text{In}(\text{acac})_3$ ou de S (g).

Souvent en ALD, la répétition de pulses d'un même précurseur permet d'améliorer la saturation de la surface de dépôt. Le GPC peut ainsi être amélioré si on répète plusieurs pulses du même précurseur à suivre dans le même cycle ALD (voir Partie sur l' In_2S_3 3.2.5.2.5). En effet, les groupements adsorbés en surface couvrent un nombre plus ou moins grand de sites d'adsorption dû à leur encombrement stérique. La désorption de leurs ligands, souvent plus longue que le temps d'un pulse, permet de libérer des sites d'adsorption et ainsi permettre à d'autres groupements réactifs de s'y adsorber lors des pulses suivants [244]. Le premier pulse de précurseur permet souvent une grande augmentation de la masse (ou épaisseur) suivie par une réduction progressive de la masse adsorbée lors des pulses suivants [243], comme observées dans notre cas. Il est cependant étonnant d'observer une augmentation progressive de la masse sur 43 pulses car la saturation de la surface est souvent atteinte plus rapidement. Muneshwar et Cadien [244] ont montré que dans le cas des dépôts de ZrN et HfO_2 utilisant des précurseurs à fort encombrement stérique, le GPC a pu être augmenté respectivement de $\sim 46\%$ et $\sim 49\%$ en reproduisant au moins 3 et 6 pulses successifs de TDMAZr et TDMAHf. Même en considérant un encombrement stérique similaire pour le $\text{Cu}(\text{acac})_2$, cet effet ne semble pas suffisant pour expliquer la longue durée et l'importance de l'augmentation : $\sim 243\%$ de la masse en 43 pulses. Cela peut ainsi suggérer que des phénomènes de diffusion/substitution/désorption continuent à avoir lieu jusqu'au 50^{ème} pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$, permettant un renouvellement des sites d'adsorption en surface du film. On peut en effet supposer que la désorption d' $\text{In}(\text{acac})_3$ libère des atomes de S, nouvellement disponibles pour former des liaisons avec le Cu adsorbé.

Il est intéressant de constater que l'épaisseur formée entre le 7^{ème} et le 50^{ème} pulse (3,1 Å) est du même ordre de grandeur que l'épaisseur d'une monocouche atomique de Cu_2S cubique (2,80 Å d'après mesure XRD sur un échantillon de Cu_xS de 35 nm synthétisé avec le réacteur ASM F-120 en considérant la présence de la phase Cu_2S cubique). Cependant comme le mécanisme de croissance semble correspondre à une substitution de l'In par le Cu, il n'est pas évident de savoir si une ou plusieurs monocouches de Cu_xS ont été déposées et combien de couches atomiques du substrat elles ont affectées.

4.3.6.2.2 Mécanismes réactionnels entre le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et un substrat d' In_2S_3 d'épaisseur 250 Å

La Figure 4.36 présente l'évolution de la masse surfacique adsorbée sur deux substrats d' In_2S_3 d'épaisseurs différentes, visualisée sur 6 pulses de $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Pour le substrat de faible épaisseur, des variations de la masse (ou épaisseur) ont été observées sur 50 pulses de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (précédemment décrites) alors que pour un

substrat de 250 Å, seuls les deux premiers pulses génèrent un gain de masse. Celui-ci est similaire à l'augmentation de masse constatée après les deux premiers pulses de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ sur le substrat de 22 Å (25,3 $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$). Durant les 33 cycles suivants (non montrés), la masse reste constante indiquant une absence d'adsorption/désorption sur le substrat. L'interaction entre le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et le substrat d' In_2S_3 semble ainsi dépendre de l'épaisseur du substrat. L'état/la morphologie de surface peut aussi avoir un rôle à jouer puisqu'il a été démontré que la surface de l' In_2S_3 présente un caractère plus ou moins cristallin selon son épaisseur (voir Partie 3.2.5.4.1). Il est possible que la réaction d'échange des cations de Cu et d'In se produise seulement quand l' In_2S_3 a un caractère faiblement cristallin.

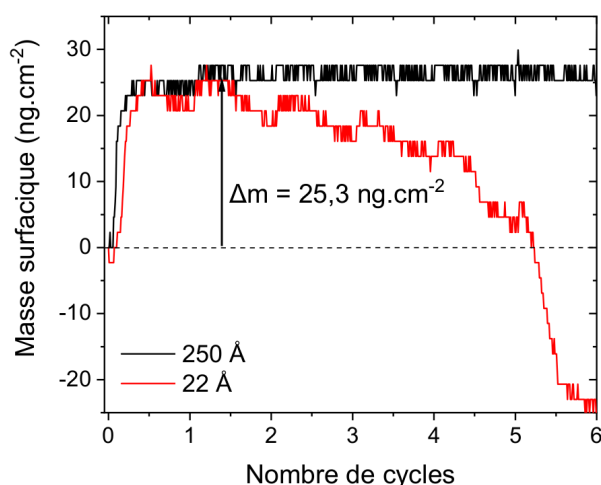


FIGURE 4.36 – Évolution de la masse surfacique pour une exposition de substrats d' In_2S_3 d'épaisseur 22 Å et 250 Å, à 6 pulses successifs du précurseur $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Programme $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2 = [0,5/0,2/0,5/10/0,5]/10,5$ s et $T_{\text{réacteur}} = 160$ °C.

4.3.6.2.3 Conclusion

Les mécanismes réactionnels entre le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et un substrat d' In_2S_3 diffèrent selon l'épaisseur du substrat. Pour une épaisseur du substrat de 250 Å, les résultats QCM mettent en évidence une adsorption lors des deux premiers pulses. Dans le cas d'une épaisseur de 22 Å, la QCM révèle des mécanismes d'échange complexes entre le précurseur et le substrat (voir l'illustration des mécanismes réactionnels Figure 4.37). L'état morphologique de surface du substrat d' In_2S_3 , influencé par l'épaisseur, pourrait expliquer cette différence. Le mécanisme d'échange cationique conduisant à la substitution de l'In du substrat semble être caractérisé par la perte de masse progressive au cours des premiers pulses du $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

L'inhibition du mécanisme d'échange est nécessaire pour transporter le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans toute la chambre du réacteur Beneq TFS-200. Ainsi, la réalisation de dépôt d' In_2S_3 suffisamment épais et dont l'état de surface est relativement stable sous un flux de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ pourrait permettre de réaliser un film contenant du Cu et de l'In dans toute la chambre du réacteur Beneq TFS-200. Cette stratégie de dépôt nanolaminaire a déjà permis la synthèse du CuInS_2 dans le réacteur ASM F-120 [13]. Cependant la réalisation d'un dépôt de 25 nm d' In_2S_3 est très long (3 h) et rendrait

difficile l'homogénéisation du film contenant du Cu et de l'In sans un recuit à haute température. La solution serait de trouver l'épaisseur minimale d' In_2S_3 étant stable sous un flux de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ou inhibant suffisamment le mécanisme d'échange pour permettre à ce précurseur d'être transporté dans toute la chambre de réaction.

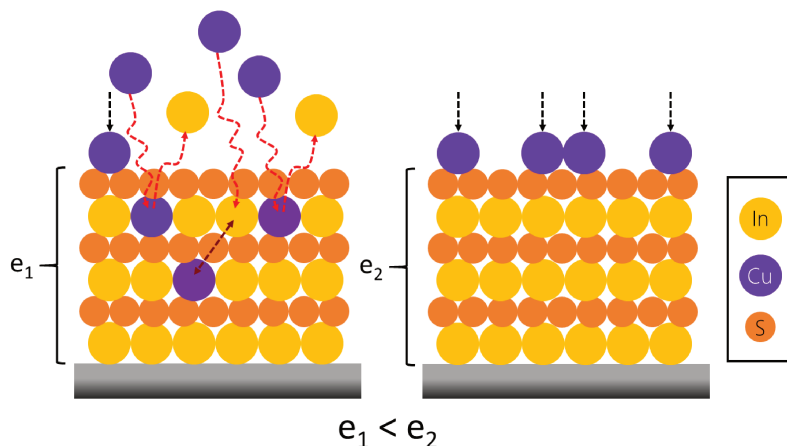


FIGURE 4.37 – Représentation des mécanismes réactionnels possibles entre du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ gazeux et un substrat d' In_2S_3 . Sur ce dessin, pour un substrat fin (épaisseur e_1), des échanges ioniques en phase gazeuse ainsi que de l'interdiffusion sont possibles alors que ce n'est pas le cas pour un substrat plus épais (épaisseur e_2).

4.3.6.3 Mécanismes de croissance du Cu_xS sur un substrat d' In_2S_3 , influence de l'épaisseur du substrat

4.3.6.3.1 Introduction

L'objectif de cette étude est de comprendre quels sont les mécanismes réactionnels se déroulant en surface d'un substrat d' In_2S_3 soumis à l'exposition combinée et successive du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et de l' H_2S , correspondant à un cycle de dépôt de Cu_xS . Des substrats d' In_2S_3 de quatre épaisseurs différentes ont été utilisés : 23, 50, 115 et 250 Å. Elles correspondent à des dépôts d' In_2S_3 avec les nombres de cycles respectifs suivants : 113, 225, 450 et 900 cycles. L'intérêt de faire varier l'épaisseur découle des résultats de la partie synthèse 4.3.5.1. En effet, la répartition du Cu dans la chambre de réaction dépend de l'épaisseur d' In_2S_3 déposée entre chaque pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$. La répétition de 15 cycles d' In_2S_3 a notamment permis un élargissement de l'interface sur le substrat de Mo et nous souhaitons comprendre pourquoi. Nous travaillons ici avec des couches d' In_2S_3 plus épaisses (> 15 cycles) afin d'observer des variations massiques suffisamment conséquentes pour mettre en évidence les mécanismes réactionnels.

Cette étude commence par une comparaison globale des résultats mettant en évidence des particularités pour chaque expérience. Celles-ci sont ensuite discutées au cas par cas et décrites si possible par des phénomènes de nucléation et avec suggestion de mécanismes d'échange.

4.3.6.3.2 Comparaison des mécanismes de croissance pour les quatre épaisseurs de substrat

La Figure 4.38(a) présente l'évolution de la masse surfacique lors des dépôts du Cu_xS sur les quatre substrats d' In_2S_3 . Les courbes ne sont pas superposées et présentent des masses finales différentes, ce qui indique que la croissance du Cu_xS dépend de l'épaisseur du substrat d' In_2S_3 . Il semblerait qu'une épaisseur fine (23 et 50 Å) favorise la croissance du Cu_xS . En effet, la masse déposée après 38 cycles est plus élevée pour ces deux épaisseurs. Plusieurs régimes de croissance sont mis en évidence pour les quatre épaisseurs de substrat mais ne sont pas similaires. Pour les épaisseurs fines (23 et 50 Å), une croissance lente et/ou négative est observée lors des premiers cycles, suivie par une croissance rapide plus ou moins stable. Pour un substrat plus épais (115 et 250 Å), la croissance est plus rapide lors des premiers cycles puis elle diminue progressivement avec le nombre de cycles. A l'échelle d'un cycle, on observe des variations de masse bien marquées lors de chacun des pulses, avec une augmentation de la masse déposée lors du pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$, suivie par une diminution de la masse déposée lors du pulse d' H_2S (voir Figure 4.38(b)). Lors de la croissance sur les substrats les plus fins (23 et 50 Å), on constate une modification de l'aspect des cycles (respectivement à partir du 6^{ème} cycle et du 16^{ème} cycle). La variation de masse lors du pulse de H_2S devient quasi-nulle, ce qui est analogue à la croissance régulière du Cu_xS (voir Partie 4.2.6) et suggère qu'un changement de mécanisme de croissance intervient.

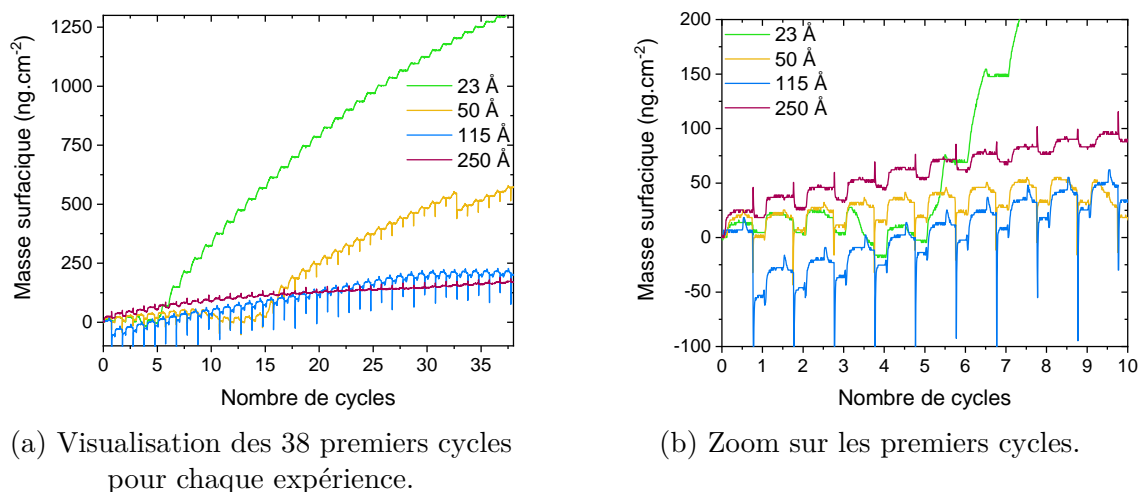


FIGURE 4.38 – Mécanismes de croissance du Cu_xS sur un substrat d' In_2S_3 de différentes épaisseurs. (a) Comparaison sur 38 cycles ; (b) Comparaison sur les 10 premiers cycles. Programme $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,2/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s et $T_{\text{réacteur}} = 160$ °C.

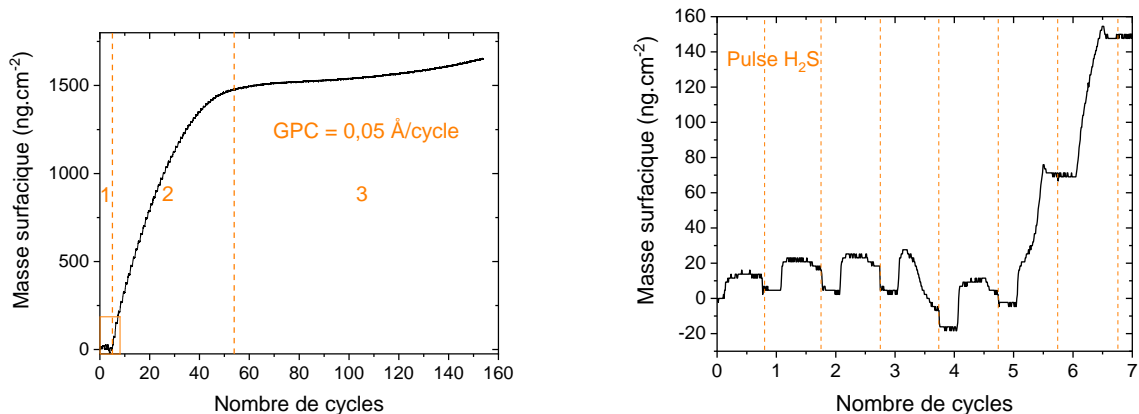
Les variations de masse sont très similaires lors des trois premiers cycles pour les réactions sur les substrats fins de 23 et 50 Å. On observe en effet une superposition des courbes pendant les 2^{ème} et 3^{ème} cycles (Figure 4.38(b)). Durant le premier cycle, les 4 courbes ne sont cependant pas superposées ce qui suggère une réactivité différente des substrats au pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$. L'absence de perte de masse durant ce cycle (excepté pour le dépôt sur substrat de 115 Å) suggère aussi que les mécanismes d'échange entre le Cu et l'In ne sont pas instantanés et requièrent plusieurs

cycles ALD pour s'activer. De plus, ces 4 courbes présentent toutes des particularités avec notamment des variations de masse complexes lors des premiers cycles (Figure 4.38(b)) qui seront maintenant discutées en détail pour chacune d'entre elles.

4.3.6.3.3 Mécanismes de croissance du Cu_xS sur un substrat d' In_2S_3 de 23 Å (113 cycles)

Trois régimes caractérisent la croissance du Cu_xS sur un substrat d' In_2S_3 d'épaisseur 23 Å (voir Figure 4.39(a)).

1. Le début de la croissance est marqué par 5 cycles durant lesquels la masse varie abruptement lors de chaque pulse. Elle varie positivement lors du pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et négativement lors du pulse d' H_2S (voir Figure 4.39(b)), ce qui diffère du cycle de croissance régulière du Cu_xS (voir Partie 4.2.6). Le GPC est d'abord quasi-nul puis devient négatif au cours du 4^{ème} cycle et enfin termine positif. Le 4^{ème} pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ est atypique car il est caractérisé par un gain de masse immédiatement suivi par une perte progressive, qui continue jusqu'à la fin du temps de purge. C'est un phénomène analogue à celui observé sur la Figure 4.31(b).
2. A partir du 6^{ème} cycle, la masse ne varie plus lors du pulse d' H_2S . Jusqu'au 54^{ème} cycle, elle croît, avec un GPC élevé au départ (GPC = 1,4 Å/cycle) mais qui diminue progressivement.
3. Au-delà du 55^{ème} cycle, le GPC est inférieur à 0,05 Å/cycle mais une légère amélioration apparaît lors des derniers cycles. Le dépôt a été stoppé trop tôt pour savoir si un regain de croissance était possible.



(a) Visualisation des 154 cycles du dépôt.

(b) Zoom sur les 7 premiers cycles.

FIGURE 4.39 – Mécanismes de croissance du Cu_xS sur un substrat d' In_2S_3 d'épaisseur 23 Å, (a) sur 154 cycles; (b) sur les 7 premiers cycles. Programme $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,2/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s et $T_{\text{réacteur}} = 160$ °C.

Le premier régime de croissance diffère du régime de croissance régulière du Cu_xS . En effet, il présente des pertes de masse engendrées par les pulses d' H_2S et une perte de masse au cours d'un des pulses du $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Ce dernier phénomène s'apparente au mécanisme réactionnel observé lors de l'interaction du $\text{Cu}(\text{acac})_2$

seul sur un substrat d' In_2S_3 de 22 Å (voir Figure 4.40). En effet, on constate que les pentes des courbes lors de la diminution progressive de masse (4^{ème} cycle pour Cu_xS et 6^{ème} cycle pour $\text{Cu}(\text{acac})_2$ seul, pointillés verts) sont approximativement parallèles, ce qui suggère que la vitesse de désorption massique est similaire. De plus, les masses minimales atteintes sont proches, respectivement -24 ng.cm^{-2} quand seul le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ est utilisé et -18 ng.cm^{-2} quand le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ est utilisé en combinaison avec l' H_2S . Pour finir, les pentes de la courbe lors des fortes croissances de masse (6^{ème} cycle pour Cu_xS et 7^{ème} cycle pour $\text{Cu}(\text{acac})_2$ seul, pointillés bleus) sont aussi parallèles suggérant une vitesse d'adsorption similaire lors de ce gain de masse. La réaction décrite par l'équation 4.35 pourrait ainsi aussi régir le phénomène de perte de masse dans ce cas. D'après l'épaisseur initiale du film d' In_2S_3 et la perte de masse obtenue, l'In serait substitué sur environ 14 % du film, soit sur une épaisseur de 3,2 Å (contre 19 % et 4,2 Å dans le cas du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ pulsé seul). La différence d'épaisseur impactée par le mécanisme d'échange pourrait provenir du fait que le film s'enrichisse en S lors des pulses d' H_2S (caractérisés par une perte de masse) via une réaction avec des groupements acac en surface et conduisant à la désorption d'Hacac :



La désorption de groupements d'acétylacétone lors des premiers cycles priverait l'In du film en ligands acac et réduirait donc la désorption d' $\text{In}(\text{acac})_3$ lors du 4^{ème} cycle. En outre, le pulse d' H_2S ne semble pas déterminant pour activer le mécanisme d'échange cationique mais il semble l'accélérer car le phénomène de perte de masse lors du pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ intervient deux cycles plus tôt lorsque l' H_2S est utilisé.

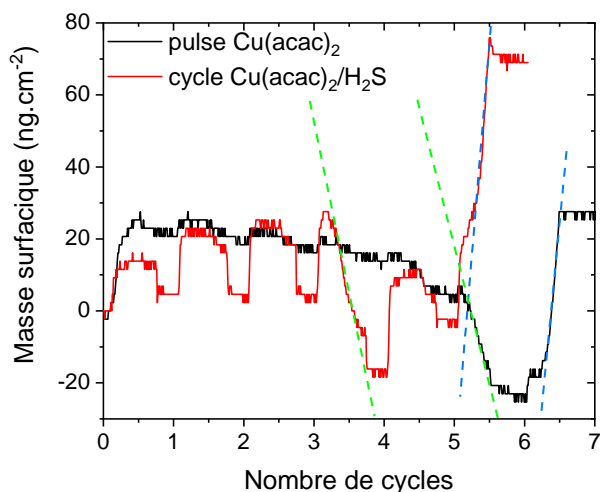


FIGURE 4.40 – Mécanismes de croissance observés lors des premiers cycles lorsqu'un substrat d' In_2S_3 de 22-23 Å est soumis à des pulses de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ seuls ou à une alternance entre des pulses de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et d' H_2S .

Lors du 1^{er} pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$, on observe une différence de gain de masse entre les deux expériences ($\text{Cu}(\text{acac})_2$ seul vs cycle de Cu_xS). Celle-ci est étonnante puisque les substrats sont à 1 Å près de la même épaisseur. Le taux de couverture de la surface par des groupements $\text{Cu}(\text{acac})_2$ après le 1^{er} pulse peut d'ailleurs être

calculé. D'après la densité moyenne de l' In_2S_3 ($4,75 \text{ g/cm}^3$ déterminée par XRR), on peut estimer qu'il y a une densité $\rho = 8,8 \cdot 10^{21}$ « unités In_2S_3 »/ cm^3 , ce qui mène à un nombre de sites de surface de $\rho^{2/3} = 4,3 \cdot 10^{14}$ « unités In_2S_3 »/ cm^2 en faisant l'approximation d'une maille cubique. Dans le cas de l'expérience utilisant des pulses de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ seul, une masse surfacique de $21,2 \text{ ng/cm}^2$ est déposée lors du premier pulse. Cela représente une densité surfacique de $4,88 \cdot 10^{13}$ « molécules $\text{Cu}(\text{acac})_2$ »/ cm^2 . Ainsi la proportion d'« unités In_2S_3 » occupées par des molécules $\text{Cu}(\text{acac})_2$ en surface est de $[4,88 \cdot 10^{13} \text{ « molécules } \text{Cu}(\text{acac})_2 \text{ »/cm}^2] / [4,3 \cdot 10^{14} \text{ « unités } \text{In}_2\text{S}_3 \text{ »/cm}^2] = 0,11$ « molécules $\text{Cu}(\text{acac})_2$ »/« unité In_2S_3 » soit une couverture de 11 %. Dans le cas de l'expérience utilisant une alternance de pulses de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ avec de l' H_2S , un gain de masse surfacique de $12,9 \text{ ng/cm}^2$ est obtenu, ce qui revient à un taux de couverture de 7 % si on estime que le nombre de sites surfaciques est le même. Ces valeurs sont raisonnables, inférieures au taux de couverture maximum de 27 %, calculé à partir de l'encombrement stérique (voir Partie 4.2.8.3.2). A temps de pulse identique, le taux de recouvrement devrait être similaire. On peut alors supposer une différence de l'état de surface initial (nombre d'« unités In_2S_3 »/ cm^2 , rugosité) qui n'est pas facilement contrôlable. En outre, ces valeurs sont supérieures ou égales au taux de couverture calculé à partir du GPC obtenu lors de la croissance du Cu_xS (4 % et 7 % selon la phase considérée). Cela suggère que le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ recouvre plus de sites surfaciques lorsqu'il se dépose sur un substrat d' In_2S_3 comparé à un substrat de Cu_xS .

4.3.6.3.4 Mécanismes de croissance du Cu_xS sur un substrat d' In_2S_3 de 50 Å (225 cycles)

Trois régimes de croissance se distinguent aussi pour le dépôt de Cu_xS sur un substrat d' In_2S_3 d'épaisseur 50 Å (voir Figure 4.41(a)).

1. Du 1^{er} au 15^{ème} cycle, la masse présente des variations bien marquées lors de chaque pulse de précurseur (voir Figure 4.41(b)). Elle croît tout d'abord mais très lentement (GPC = $0,08 \text{ Å/cycle}$), diminue du 9^{ème} au 13^{ème} cycle jusqu'à atteindre une masse de valeur négative soit inférieure à la masse initiale puis croît progressivement mais lentement à nouveau.
2. Du 16^{ème} au 94^{ème} cycle, la masse augmente tout d'abord rapidement (GPC = $0,9 \text{ Å/cycle}$) puis diminue progressivement jusqu'à atteindre une variation quasi-nulle. Dans ce régime, le gain de masse est uniquement obtenu lors du pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Au cours du 32^{ème} cycle, on observe une discontinuité puisque le pulse d' H_2S génère une importante perte de masse, quantifiée à $70,2 \text{ ng/cm}^2$, soit l'équivalent du gain d'épaisseur sur 3 cycles de Cu_xS à ce moment-là du dépôt (Figure 4.41(c)).
3. A partir du 94^{ème} cycle, le régime de croissance régulière du Cu_xS démarre avec un GPC constant d'environ $0,13 \text{ Å/cycle}$. Cette valeur est équivalente au GPC moyen déterminé pour la synthèse de Cu_xS dans les réacteurs Beneq TFS-200 et ASM F-120 pour un grand nombre de cycles (> 600 et 3000 respectivement (voir Partir 4.2)).

Le premier régime ressemble à celui observé dans le cas de la croissance du Cu_xS sur un substrat d' In_2S_3 d'épaisseur 23 Å sauf qu'il dure sur un plus grand nombre de

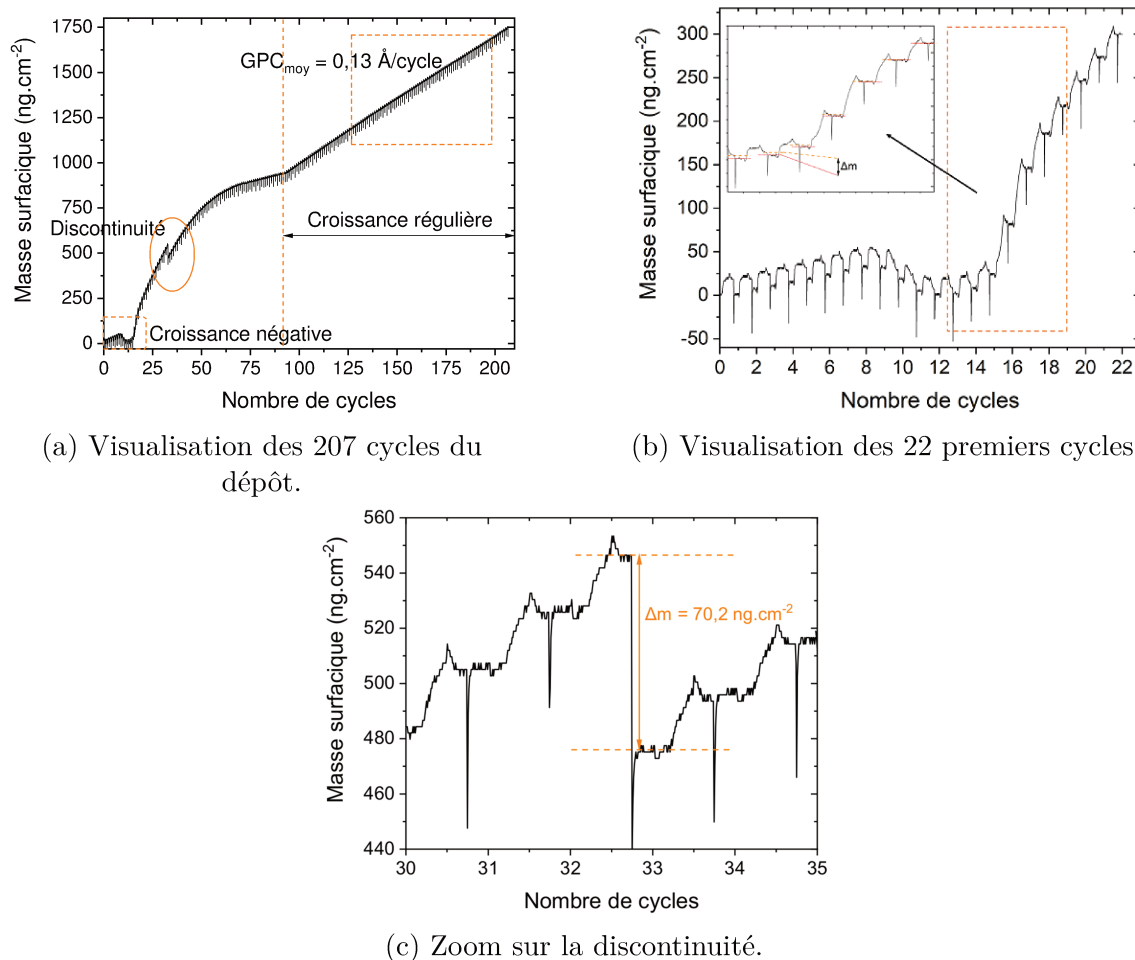


FIGURE 4.41 – Mécanismes de croissance du Cu_xS sur un substrat d' In_2S_3 d'épaisseur 50 \AA , (a) sur 207 cycles; (b) pour les 22 premiers cycles; (c) zoom sur la discontinuité. Programme $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,2/0,5/10/0,5]/5/0,5/5 \text{ s}$ et $T_{\text{réacteur}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$.

cycles (15 au lieu de 5). De plus, la perte de masse intervient plus tard, à partir du 9^{ème} cycle et dure sur 4 cycles au lieu d'un seul (voir Figure 4.41(b)). La durée plus longue de ce 1^{er} régime additionnée à l'épaisseur double du substrat pourrait indiquer que le mécanisme d'échange affecte un plus grand nombre de couches atomiques ou qu'il s'opère sur la totalité de l'épaisseur du substrat. Cette dernière suggestion a en effet été observée par les études *ex situ*. Des épaisseurs très fines d' In_2S_3 étaient déposées entre chaque cycle de Cu_xS (ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}] = 3:1, 7:1$) et on constatait une absence d'In dans les zones de la chambre où le Cu_xS s'était déposé (mesures XRF et SEM-EDS). Cependant, une gravure complète de l'In des couches d' In_2S_3 n'est pas démontrée par la comparaison entre les variations de masse théorique et expérimentale (voir Partie 4.3.6.2.1) quand le mécanisme d'échange ionique en phase gazeuse 4.35 est considéré.

La perte de masse ($70,2 \text{ ng/cm}^2$) lors de la discontinuité suggère une désorption importante d'un composé (voir Figure 4.41(c)). Deux suppositions sur le phénomène se déroulant peuvent être avancées :

1. Il pourrait s'agir d'une désorption d'acétylacétone (Hacac) puisqu'elle inter-

vient lors du pulse d' H_2S (repéré par un « pic »).

2. Cette discontinuité peut aussi illustrer un phénomène de changement structural avec réduction de Cu, conduisant à une désorption de soufre gazeux (Equation 4.6). Elle diffère de celle observée lors de la croissance du Cu_xS sur un substrat d' Al_2O_3 (voir Partie 4.2.6) puisqu'elle entraîne une perte plutôt qu'un gain de masse et se déroule durant le pulse d' H_2S et non celui de $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Cependant le phénomène pourrait bien être le même, c'est-à-dire un changement structural d'un composé pauvre en Cu vers un composé riche en Cu.

Le risque de sur-interprétation n'est pas nul et doit aussi être considéré puisqu'un transfert de chaleur survenant durant ce pulse d' H_2S peut aussi être la cause de cette variation négative de la masse [278]. Pour obtenir plus d'indices sur la nature de ce phénomène, l'analyse des sous-produits de réaction (par spectromètre de masse (QMS pour *Quadrupole Mass Spectrometer*) ou par spectroscopie infrarouge (FTIR pour *Fourier Transform InfraRed spectroscopy*) [170]) ou le suivi de l'état surfacique par mesure *in situ* (*in situ* GIXRD, XAS (pour *X-Ray Absorption Spectroscopy*) ou XRF) [176] seraient à envisager.

4.3.6.3.5 Mécanismes de croissance du Cu_xS sur un substrat d' In_2S_3 de 115 Å (450 cycles)

La QCM était particulièrement sensible durant ce dépôt comme l'attestent les nombreux pics apparaissant durant les changements de flux de gaz (voir Figures 4.42). La présence de ces pics a déjà été discutée (voir Partie 4.3.4.2).

Trois régimes de croissance se distinguent aussi pour le dépôt de Cu_xS sur un substrat d' In_2S_3 d'épaisseur 115 Å (voir Figure 4.42(a)).

1. Du 1^{er} au 25^{ème} cycle environ, la croissance se caractérise par des variations de masse lors de chaque pulse de précurseur et le GPC moyen vaut 0,15 Å/cycle (voir Figure 4.42(b)). Tous les cycles affichent un gain de masse excepté le premier pour lequel une perte de masse intervient lors du pulse de H_2S (-60 ng/cm²).
2. Du 25^{ème} au 55^{ème} cycle environ, la croissance est nettement ralentie mais la masse continue de varier lors de chaque pulse de précurseur.
3. Du 55^{ème} au 155^{ème} cycle, la croissance augmente jusqu'à se stabiliser autour d'un GPC moyen de 0,10 Å/cycle (voir Figure 4.42(c)). Au cours de ce régime, la variation de masse lors du pulse d' H_2S diminue pour atteindre une variation nulle à partir du 95^{ème} cycle environ. Ainsi, au-delà, la masse ne varie que lors du pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Pour finir, l'aspect d'un cycle se distingue des premiers cycles du dépôt par une augmentation de masse, i.e. vitesse d'adsorption, plus lente lors du pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

Contrairement au dépôt de Cu_xS sur des substrats d' In_2S_3 d'épaisseur 23 et 50 Å, la perte de masse intervient ici dès le 1^{er} cycle (vs le 5^{ème} et le 15^{ème} cycle) et durant un pulse d' H_2S (non durant un pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$). Ce phénomène reste pour le moment inexpliqué. Il pourrait être lié à un état de surface initial différent du film d' In_2S_3 . Une autre différence importante vis-à-vis des dépôts sur substrats

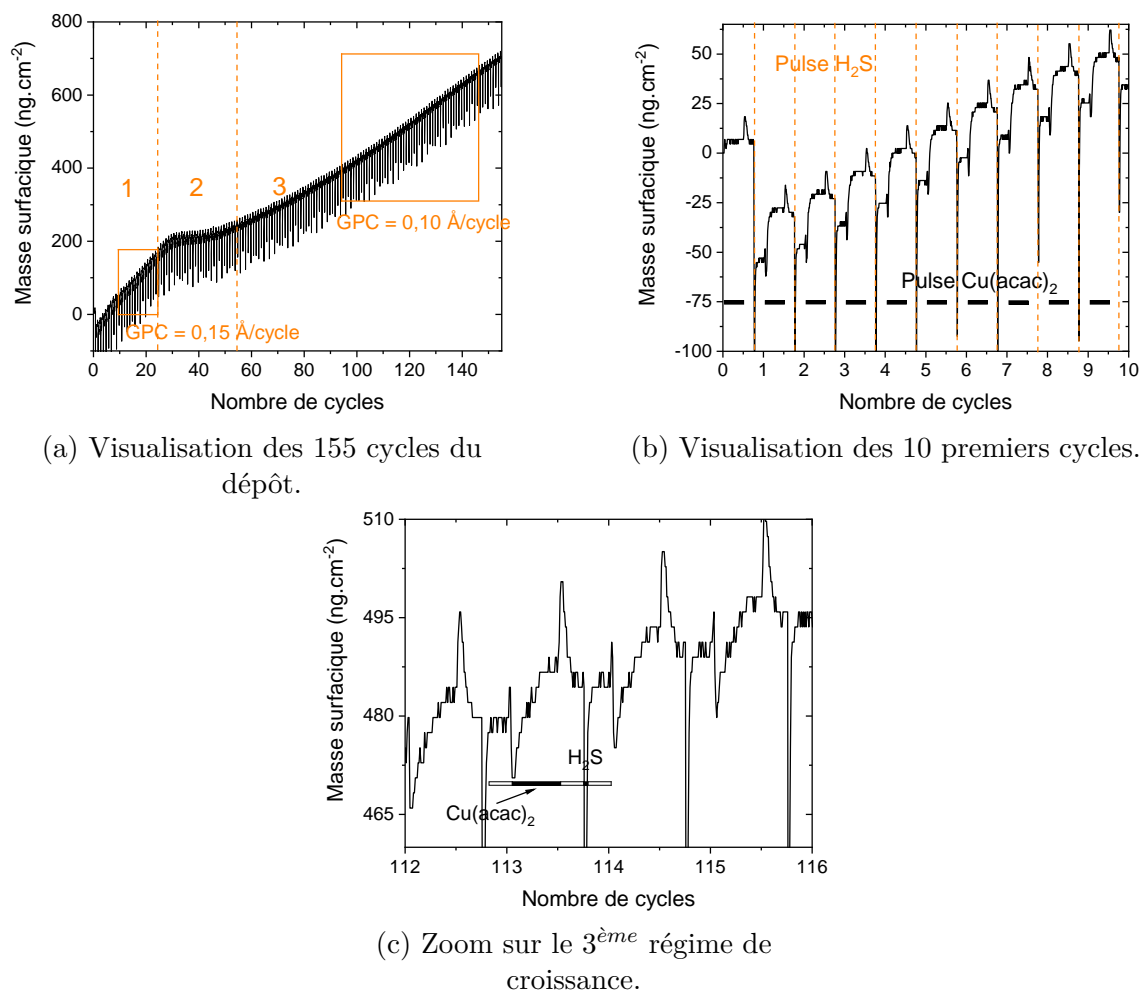


FIGURE 4.42 – Mécanismes de croissance du Cu_xS sur un substrat d' In_2S_3 d'épaisseur 115 Å, visualisation (a) de 155 cycles; (b) des 10 premiers cycles; (c) zoom sur le 3^{ème} régime de croissance. Programme $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,2/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s et $T_{\text{réacteur}} = 160$ °C.

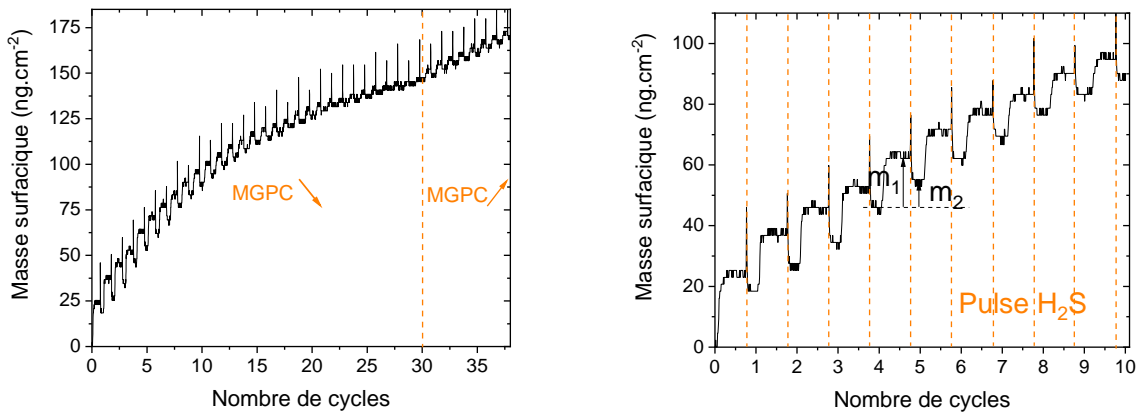
d' In_2S_3 plus fins réside dans le fait que la masse varie lors des deux pulses de précurseur sur un nombre de cycles beaucoup plus important (environ 95 cycles vs 5 et 15). La perte de masse intervenant durant le pulse d' H_2S est lié à un mécanisme réactionnel encore incompris. Dans le cas d'un dépôt d' In_2S_3 , elle correspond à la désorption d'acétylacétone (Hacac) [151], mais dans le cas de la croissance régulière du Cu_xS , la variation de masse lors de ce pulse est très faible (voir Partie 4.2.6). On peut alors supposer qu'elle n'est pas liée à la croissance du Cu_xS mais plutôt à un autre phénomène. Celui-ci pourrait être le mécanisme d'échange entraînant une substitution et émission de l'In contenu dans le substrat. Si cette hypothèse est vérifiée, cela expliquerait pourquoi la perte de masse lors du pulse d' H_2S intervient durant 95 cycles pour ce dépôt sur substrat épais (115 Å) contre un nombre de cycles plus faible pour des substrats plus fins.

4.3.6.3.6 Mécanismes de croissance du Cu_xS sur un substrat d' In_2S_3 de 250 Å (900 cycles)

L'allure de la courbe de croissance du Cu_xS sur un substrat d' In_2S_3 d'épaisseur 250 Å ressemble à celle obtenue pour la croissance du Cu_xS sur un substrat d' In_2S_3 d'épaisseur 115 Å (voir Figure 4.43(a)). Cependant, elle a été enregistrée sur une durée beaucoup plus courte (38 vs 155 cycles) donc la comparaison se cantonne aux premiers cycles. Les comparaisons et observations suivantes peuvent être énumérées :

1. Le gain de masse par cycle (MGPC) est d'abord élevé, puis diminue progressivement jusqu'au 30^{ème} cycle. Un ralentissement de la croissance avait aussi été constaté après ce même nombre de cycles environ pour le dépôt sur le substrat d' In_2S_3 de 115 Å.
2. Après le 30^{ème} cycle, le MGPC augmente à nouveau et semble se stabiliser (équivalent à un GPC = 0,05 Å/cycle).
3. Chaque cycle de ce dépôt court présente une perte de masse lors du pulse d' H_2S . Comme discuté dans le cas précédent, elle pourrait être caractéristique du mécanisme d'échange cationique. Il conduirait à la désorption, sous forme gazeuse, d'une molécule constituée de l'In du substrat d' In_2S_3 . L'allongement de ce dépôt aurait été intéressant afin de déterminer à partir de quel nombre de cycles, l'aspect d'un cycle prend la forme correspondant à la croissance régulière du Cu_xS (95 cycles pour le dépôt sur un substrat de 115 Å).
4. Seul le premier cycle diffère vraiment entre les deux dépôts sur les substrats épais. En effet, dans le premier cas (115 Å), une perte de masse a été constatée alors que dans le second (250 Å), un gain de masse est observé.

Contrairement aux autres dépôts du Cu_xS sur substrats d' In_2S_3 , celui-ci ne présente pas de cycle avec un MGPC négatif. On peut alors considérer que ce phénomène est favorisé sur les substrats de faibles épaisseurs, comme c'est le cas quand le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ est pulsé seul (voir Partie 4.3.6.2, lien possible avec l'état de surface du film d' In_2S_3).



(a) Visualisation des 38 cycles du dépôt.

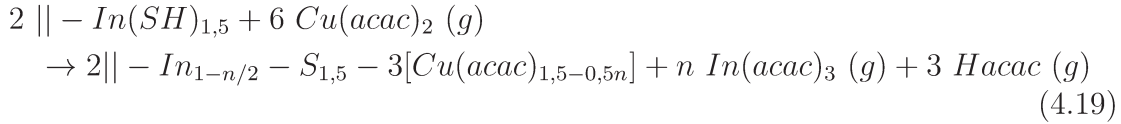
(b) Visualisation des 10 premiers cycles.

FIGURE 4.43 – Mécanismes de croissance du Cu_xS sur un substrat d' In_2S_3 d'épaisseur 250 Å, visualisation (a) des 38 cycles; (b) des 10 premiers cycles. Programme $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,2/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s et $T_{\text{réacteur}} = 160$ °C.

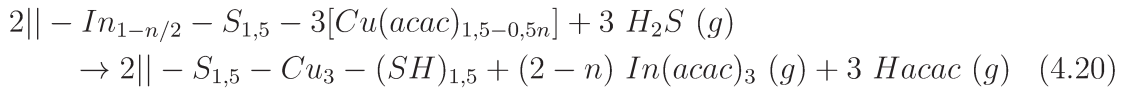
La perte de masse lors des pulses d' H_2S est supposée être caractéristique d'un mécanisme d'échange puisqu'elle n'est pas caractéristique de la croissance du Cu_xS . Elle est constatée pour les quatre dépôts du Cu_xS sur de l' In_2S_3 mais principalement quand le substrat est épais (115 et 250 Å). Nous allons ci-dessous proposer

une équation de réaction régissant ce mécanisme. On suppose que lors de l'échange cationique, des ligands acac sont échangés entre le Cu et l'In, tel que proposé par les équations de réaction suivantes :

Au cours du pulse de $Cu(acac)_2$:



Au cours du pulse de H_2S :



On note "n", le nombre de molécules d' $In(acac)_3$ désorbé lors du pulse de $Cu(acac)_2$ et "z" le nombre total de molécules d' $In(acac)_3$ possiblement désorbées durant le cycle d'après le nombre de ligands acac disponibles. On fait l'hypothèse d'une absence d'incorporation de résidus (acac, C, O). L'action de l' H_2S semblant complexe (voir Partie 4.3.6.2.1), elle est ici simplifiée à une réaction avec désorption de groupements acétylacétones (Hacac) (voir représentation visuelle de la réaction pour n=2 sur la Figure 4.44).

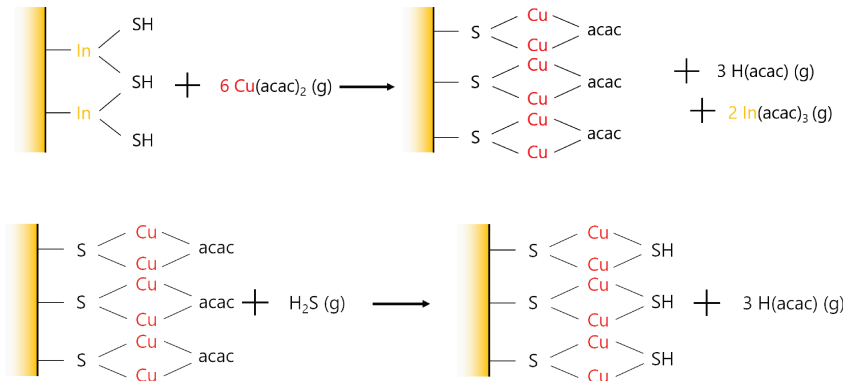


FIGURE 4.44 – Mécanisme d'échange pouvant expliquer la perte de masse lors du pulse d' H_2S . On considère ici n=2 dans les équations 4.19 et 4.20.

La variation massique théorique de cette réaction globale se calcule comme suit :

$$6 \times M(Cu(acac)_2) - 6 \times M(Hacac) - 2 \times M(In(acac)_3) > 0 \quad (4.21)$$

Cette inégalité est positive donc un gain de masse est observé, ce qui corrobore les résultats expérimentaux. A partir des masses molaires des molécules adsorbées et désorbées, le ratio théorique de la réaction peut être calculé en fonction de n. Ses valeurs sont indiquées dans le Tableau 4.19.

Pour un grand nombre de cycles, nous avons noté le gain de masse obtenu pendant le pulse et la purge du précurseur $Cu(acac)_2$ (m_1 , voir Figure 4.43) et le gain de masse par cycle (m_2 , voir Figure 4.43). Puis, nous avons calculé le ratio expérimental : $R_{exp} = m_1/m_2$ qui comparé aux ratios théoriques permet de déterminer

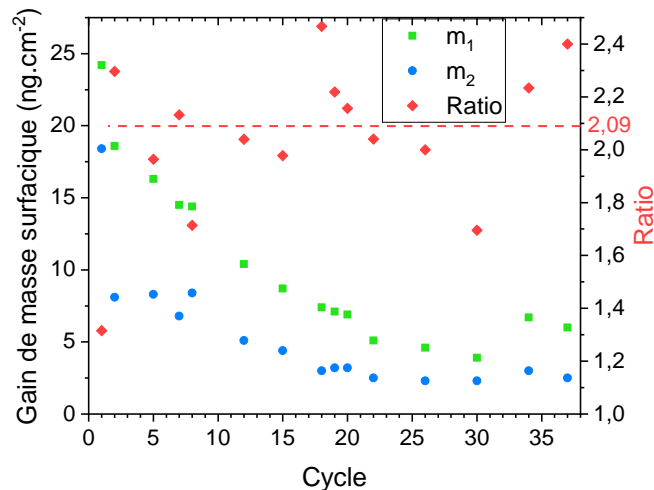


FIGURE 4.45 – Gain de masse surfacique après le pulse/purge de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (m_1) et à la fin du cycle (m_2); Ratio m_1/m_2 .

le coefficient n , soit le nombre de molécules $\text{In}(\text{acac})_3$ désorbé lors du pulse du $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

D'après les valeurs déterminées, le ratio expérimental moyen vaut $2,09 \pm 0,23$. Ainsi, en considérant le mécanisme d'échange cationique régit par les équations 4.19 et 4.20, on peut estimer qu'en moyenne 1,82 molécules d' $\text{In}(\text{acac})_3$ sont désorbées lors de chaque cycle avant le pulse d' H_2S et 0,18 molécule d' $\text{In}(\text{acac})_3$ après le pulse d' H_2S .

4.3.6.3.7 Conclusion de l'étude des mécanismes de croissances du dépôt de Cu_xS sur un substrat d' In_2S_3

Les mécanismes de croissance du Cu_xS sur un substrat d' In_2S_3 diffèrent selon l'épaisseur du substrat. Une épaisseur fine favorise la croissance car assez rapidement, le mécanisme réactionnel initial laisse place au mécanisme de croissance régulière du Cu_xS . Ce mécanisme réactionnel initial se caractérise par une perte de masse au cours d'un pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ durant un ou plusieurs des premiers cycles (phénomène 1) et par une perte de masse lors des pulses d' H_2S (phénomène 2). Le phénomène 1 semble être propre au dépôt sur épaisseurs fines (23, 50 et 115 Å), son cycle de déclenchement et sa durée dépendent de l'épaisseur du substrat. La durée du phénomène 2 est proportionnelle à l'épaisseur du substrat. Ces deux phénomènes semblent dépendre d'un mécanisme réactionnel complexe mettant en jeu différents mécanismes d'échange entre les précurseurs et le substrat d' In_2S_3 comme un échange ionique en phase gazeuse (Équation 4.35), de l'interdiffusion et des réactions chimiques de surface (voir Équations 4.19 et 4.20). Le remplacement de l' In par du Cu ne s'effectue pas sur toute l'épaisseur du substrat si on estime que l'échange ionique en phase gazeuse (Équation 4.35) régit seul le phénomène 1 lors du dépôt de Cu_xS sur un substrat d' In_2S_3 d'épaisseur 23 Å. Le suivi de la concentration en In dans le film en fonction du nombre de cycles de Cu_xS (*in situ* XRF) permettrait de suivre ce mécanisme d'échange et de déterminer plus précisément quelle proportion du film est affectée. L'analyse du profilage chimique en profondeur (*ex situ*

TABLE 4.19 – Calcul du ratio théorique en fonction du mécanisme d'échange considérée pour un dépôt de Cu_xS (utilisant du Cu(acac)₂ et de l'H₂S) sur un substrat d'In₂S₃ (n est le nombre de molécule d'In(acac)₃ désorbé avant le pulse d'H₂S et z est le nombre total de molécules d'In(acac)₃ possiblement désorbées durant le cycle d'après le nombre de ligands acac disponibles).

n	n/z	$R_{th} = m_1/m_2$
1	0,5	$\frac{6M(Cu(acac)_2) - 3M(Hacac) - M(In(acac)_3)}{6M(Cu(acac)_2) + 3M(H_2S) - 6M(Hacac) - 2M(In(acac)_3)} = 3,46$
1,5	0,75	$\frac{6M(Cu(acac)_2) - 3M(Hacac) - 1,5M(In(acac)_3)}{6M(Cu(acac)_2) + 3M(H_2S) - 6M(Hacac) - 2M(In(acac)_3)} = 2,63$
2	1	$\frac{6M(Cu(acac)_2) - 3M(Hacac) - 2M(In(acac)_3)}{6M(Cu(acac)_2) + 3M(H_2S) - 6M(Hacac) - 2M(In(acac)_3)} = 1,80$

XPS) permettrait aussi de connaître la profondeur de diffusion du Cu et l'épaisseur d'In₂S₃ impactée. A partir des données QCM du dépôt de Cu_xS sur un substrat d'In₂S₃ d'épaisseur 250 Å, on a pu suggérer les équations des réactions chimiques de surface (Équations 4.19 et 4.20) pouvant expliquer le phénomène 2.

Pour obtenir plus d'indices sur la nature des phénomènes observés, l'analyse des sous-produits de réaction (QMS ou FTIR) et le profilage chimique en profondeur (XPS) seraient là encore intéressants.

Cette étude démontre que le mécanisme d'échange entre les précurseurs Cu(acac)₂ et H₂S pulsés séquentiellement (cycle Cu_xS) et un film d'In₂S₃ dépend de l'épaisseur de ce film. Comme discuté dans la Partie 4.3.6.2, le caractère cristallin de la surface d'un film d'In₂S₃ évolue lorsque son épaisseur croît. Si le caractère fortement cristallin du film inhibe le mécanisme d'échange, il peut être possible en déterminant l'épaisseur adaptée de permettre aux précurseurs (notamment le Cu(acac)₂) d'être transporté dans toute la chambre du réacteur Beneq TFS-200 afin de réaliser un dépôt de CIS homogène.

4.3.6.4 Conclusion de l'étude des mécanismes de croissance In₂S₃-Cu_xS

Cette étude a permis de mettre en évidence un mécanisme d'échange entre les précurseurs Cu(acac)₂/H₂S et un film d'In₂S₃. Nous supposons qu'il est en partie lié à la substitution de l'In par du Cu et génère une désorption d'In(acac)₃ comme précédemment constatée lors des tentatives de synthèse du CuInS₂ avec le réacteur Beneq TFS-200. En fonction de l'épaisseur du film d'In₂S₃, les mécanismes réactionnels diffèrent. En effet, un substrat fin favorise la croissance du Cu_xS. De plus, pour les substrats les plus fins, une perte de masse apparaît lors d'un pulse de Cu(acac)₂ et semble intervenir d'autant plus tôt dans le dépôt que l'épaisseur du substrat est fine (vrai pour les substrats d'épaisseur 23 et 50 Å). En comparaison à la croissance régulière du Cu_xS, on constate aussi, quelle que soit l'épaisseur, une diminution de

la masse lors du pulse d' H_2S sur un nombre de cycles d'autant plus important que le substrat est épais. Cela semble indiquer que ce phénomène caractérise le mécanisme d'échange avec le substrat d' In_2S_3 . Les expériences mettant en jeu le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ pulsé seul (i.e. sans une alternance avec de l' H_2S) montre qu'il est suffisant pour déclencher le mécanisme d'échange sur les substrats fins. Celui-ci est caractérisé par une perte de masse au cours de plusieurs pulses de $\text{Cu}(\text{acac})_2$. La réaction (inverse) du couple de précurseur ($\text{In}(\text{acac})_3$, H_2S) sur un substrat de Cu_xS ne semble pas présenter ce mécanisme d'échange. On constate que le substrat Cu_xS favorise le dépôt d' In_2S_3 , en permettant un GPC plus élevé durant les premiers cycles ALD. Celui-ci diminue tout au long du dépôt pour atteindre le GPC et l'aspect d'un cycle propres à une croissance régulière de l' In_2S_3 . En effet, le pulse d' H_2S ne générerait pas de modification de l'épaisseur lors des premiers cycles du dépôt alors que c'est le cas lors de la croissance régulière de l' In_2S_3 . Davantage de caractérisations des films formés (XPS) ou l'utilisation d'autres techniques de caractérisations *in situ* (QMS, FTIR, GIXRD, XRF) semblent cependant nécessaire pour confirmer les hypothèses avancées.

L'étude fine des mécanismes de croissance du Cu_xS sur l' In_2S_3 a permis de mettre en évidence la capacité de l'épaisseur (ou de la morphologie de surface) du substrat à agir comme inhibiteur du mécanisme d'échange. L'objectif des potentiels futurs travaux serait la détermination de l'épaisseur minimale d' In_2S_3 permettant d'inhiber suffisamment le mécanisme d'échange, pour permettre un transport du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ dans toute la chambre de réaction. Cette condition est nécessaire pour l'obtention d'un CIS homogène dans toute la chambre. Il serait aussi judicieux, pour les substrats fins d' In_2S_3 , de déterminer la proportion de l'épaisseur impactée par les cycles de Cu_xS (par exemple avec de l'XPS en profondeur).

4.3.7 Conclusion de la partie CIS

Cette partie présente nos travaux dédiés à la synthèse du matériau ternaire CuInS_2 (CIS) dans un réacteur Beneq TFS-200. Malgré un plan d'expériences étoffé, aucun dépôt n'a conduit à l'obtention de CIS homogène dans toute la chambre de réaction de taille $15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$. La présence d'un film mixte Cu_xS -CIS- In_2S_3 a été mis en évidence par l'analyse des substrats répartis dans la chambre de réaction. La variation de paramètres de dépôt tels que le ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}]$ et la température de dépôt ont majoritairement permis de décaler la position de l'interface composée de CIS. L'augmentation du ratio à 15:1 semble permettre un début d'élargissement de l'interface mais cette piste nécessite d'être approfondie. La modification de ces paramètres a pourtant permis le succès de la synthèse du CIS dans un réacteur ASM F-120 [80]. La différence de configuration (taille de chambre de $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$) et de mode de transport des précurseurs utilisé entre ces deux réacteurs complique le transfert du programme de dépôt. Les difficultés du transport du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ relevés dans la partie précédente (voir Partie 4.2) pourraient aussi empêcher la distribution homogène du Cu dans la chambre de réaction.

La microbalance à quartz (QCM) est un outil *in situ* précieux pour l'étude des mécanismes réactionnels. Des variations de masse caractéristiques du mécanisme d'échange limitant nos dépôts au film inhomogène ont pu être enregistrées. La substitution de l'In par le Cu dans des films d' In_2S_3 soumis à une répétition de pulses de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ou à une alternance entre des pulses de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et d' H_2S est fortement supposée. Cette étude analytique laisse entrevoir des solutions comme le

contrôle de l'épaisseur d' In_2S_3 déposée entre chaque pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ pour inhiber le mécanisme d'échange. Un film d' In_2S_3 de 25 nm pourrait être assez stable d'après notre étude, mais nécessiterait un temps de dépôt très long ($\approx 3\text{h}$) et rendrait difficile l'homogénéisation du film contenant du Cu et de l'In sans un recuit à haute température. L'épaisseur minimale du film d' In_2S_3 étant stable sous un flux de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ou inhibant suffisamment le mécanisme d'échange doit maintenant être déterminée pour tendre vers le dépôt de CIS homogène dans toute la chambre du réacteur Beneq TFS-200. En parallèle, sans utiliser la QCM, nous pourrions continuer à comparer la répartition des espèces (In et Cu) dans la chambre en faisant varier le ratio $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Cu}_x\text{S} = y:x$ avec $x \geq 1$ cette fois [165].

4.4 Premières cellules "tout-ALD"

4.4.1 Introduction

Le Cu_xS et le CIS font partie d'une longue liste de semi-conducteurs sulfurés, avec une largeur de bande interdite favorable à la conversion de l'énergie solaire, et qu'il est possible de synthétiser par ALD [76]. Comme d'autres, l'intégration de ces deux absorbeurs dans une architecture adaptée a permis l'élaboration de cellules PV fonctionnelles (voir Tableau 4.20). Reijnen et al. ont par exemple conçu une cellule à hétérojonction $\text{Cu}_x\text{S}/\text{TiO}_2$ (nanostructure poreuse) [304][305]. Son rendement est très faible ($\eta < 0,1\%$). Il peut principalement s'expliquer par la faible épaisseur de l'absorbeur (35 nm) et l'obtention d'une phase digénite ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$) moins adaptée que la phase chalcocite pour l'application PV. Une cellule à base de CIS atteignant les 4 % de rendement a plus tard été élaborée par Nanu et al. [157][342]. Le CIS a été synthétisé à partir de précurseurs halides (CuCl et InCl_3) pour une température de dépôt de 400 °C et il a été intégré dans l'empilement verre-TCO/ $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{S}_3/\text{CIS}$. Sous l'action d'un recuit ultérieur à 450 ou 500 °C en atmosphère d' H_2S , la concentration en défauts, soit en lacunes de soufre, a pu être réduite. Dans un autre cas, l'absorbeur CIS a été intégré dans une architecture plane typique de cellule $\text{CI}(\text{G})\text{S}$, soit $\text{Mo}/\text{CIS}/\text{CdS}/\text{i-ZnO}/\text{ZnO}:\text{Al}$ [13]. L'utilisation de précurseurs halides a cette fois nécessité deux étapes pour la synthèse du CIS : 1) dépôt d'une bicouche constituées des binaires In_2S_3 et Cu_xS ; 2) recuit pour homogénéisation. Le CIS obtenu de cette manière a un gap de 1,43 eV et la cellule en résultant atteint un rendement de conversion de 2,8 % avec une épaisseur de 280 nm. L'utilisation de précurseurs d'acétylacétonate ($\text{In}(\text{acac})_3$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$) démontre la possibilité d'obtenir du CIS directement par supercycle, et à basse température (150 °C) [80]. La cellule obtenue à partir de ce CIS (épaisseur = 335 nm) est cependant de moins bonne qualité avec un rendement de conversion atteignant seulement 1,1 %. Par comparaison, la cellule constituée d'un absorbeur ALD démontrant le meilleur rendement de conversion ($\eta = 4,4\%$) est à ce jour faite de SnS (400 nm) [154]. L'investigation de nouveaux matériaux continuent puisque récemment, une cellule constituée d'un absorbeur en CuSbS_2 a été reportée par Riha et al. [155]. Deux couches sur les cinq ont été déposées par ALD.

Certaines cellules précédemment discutée comportent, outre l'absorbeur, d'autres couches synthétisés par ALD : les couches tampons (In_2S_3 et Al_2O_3) pour Nanu et al. [157][342], la couche extractrice d'électrons (TiO_2) pour Riha et al. [155], les couches tampons et une partie de la couche fenêtre (SnO_2 , $\text{Zn}(\text{O,S})$ et ZnO) pour

TABLE 4.20 – semi-conducteurs composés de Cu et de S, déposés par ALD et ayant servi en tant qu'absorbeur dans des cellules PV. "Abs." est l'acronyme de absorbeur, "Ep" de l'épaisseur.

Abs.	Gap (eV)	Ép. (nm)	Empilement	η (%)	Ref.
Cu _{1,8} S	1,75 (ind)	35	Cu _{1,8} S/TiO ₂ ¹	< 0,1	[304][305]
CuInS ₂			TCO/TiO ₂ /Al ₂ O ₃ /In ₂ S ₃ /CIS ¹	4	[157][342]
CuInS ₂	1,43 & 1,46	280 & 335	Mo/CIS/CdS/i:ZnO/ZnO:Al	2,8 & 1,1	[13][80]
CuSbS ₂	1,6	100	ITO/TiO ₂ /CuSbS ₂ /Spiro ² /Au	< 0,1	[155]

¹Structure nanoporeuse ; ²SpiroOMeTAD

Sinsermsuksakul et al. [154]. Cette dernière démontre la possibilité d'utiliser l'ALD pour synthétiser la majorité des couches d'une cellule PV.

Notre étude consiste à explorer la même démarche pour réaliser une première cellule solaire de type CIGS avec l'absorbeur et la face-avant complète déposés par ALD. Pour rappel, le terme "cellule tout-ALD" est employé pour la désigner. L'élaboration de cette cellule "tout-ALD" était conditionnée par la synthèse ALD du CIS, matériau choisi pour servir en tant qu'absorbeur dans la cellule de type CIGS. L'utilisation du réacteur ASM F-120 a permis de remplir cette condition grâce à l'obtention d'un film suffisamment homogène en épaisseur et composition (vs dépôt avec le réacteur Beneq TFS-200) (voir Partie 4.3). Le CIS a été soumis à plusieurs traitements thermiques ayant engendrés des propriétés matériaux différentes qui seront présentées. Il a ensuite été recouvert de la face-avant In₂S₃/i:ZnO/ZnO:Al synthétisée dans le réacteur Beneq TFS-200. Les résultats des cellules "tout-ALD" élaborées en fonction du traitement thermique utilisé pour l'absorbeur CIS sont présentés dans la suite de cette partie.

4.4.2 Conditions expérimentales

Les étapes de l'élaboration des cellules "tout-ALD" sont les suivantes :

1. Synthèse de l'absorbeur de CIS dans le réacteur ASM F-120.

- Le dépôt a été réalisé à $T_{dep} = 150$ °C, avec un ratio $[In_2S_3]:[Cu_xS] = 11:1$ (voir optimisation en Annexe I). La répétition de 382 supercycles du programme de dépôt a permis d'obtenir un film mesurant environ 60 nm d'épaisseur et de densité $4,6 \text{ g.cm}^{-3}$ (mesure XRR, voir Figures 4.46). Il n'est pas parfaitement homogène en épaisseur et en composition mais la partie relativement homogène était suffisamment grande ($\approx 3 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$) pour réaliser toutes nos expériences (élaboration cellule et caractérisations matériaux). Le film est mince car son épaisseur est limitée par la faible croissance du CIS ($GPC_{moyen} = 0,03 \text{ \AA/s}$ ou $0,13 \text{ \AA/cycle}$), notamment due aux réactions d'échange et de gravure discutées précédemment [80].

2. Traitement thermique de l'absorbeur.

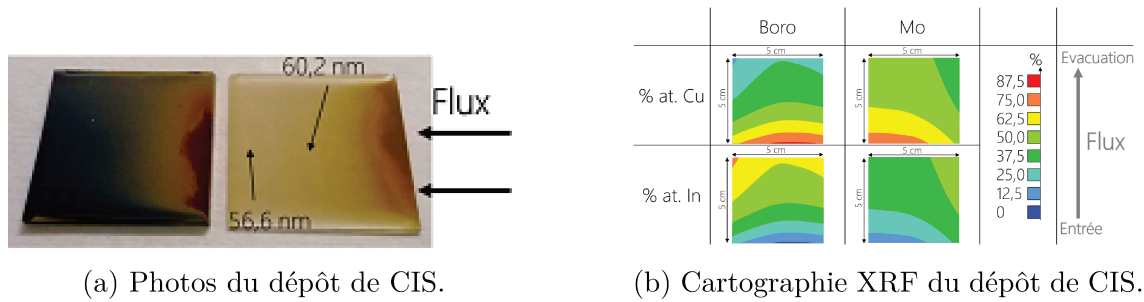


FIGURE 4.46 – (a) Photos du dépôt de CIS sur substrats Mo (gauche) et verre boro (droite); (b) Cartographies XRF des compositions en Cu et In des films déposés sur les substrats verre boro et Mo.

- A partir de cet échantillon de CIS, trois cellules ont été élaborées dont une à partir de l'absorbeur non traité thermiquement (couche de CIS et cellule appelées "NR") et deux autres pour lesquelles l'absorbeur a été recuit. Le premier recuit (couche de CIS et cellule appelées "R₁") a été opéré dans un four tubulaire, conçu en interne, à 500 °C ($T_{consigne} = 545$ °C) pendant 1 h avec un gradient de température de 40 °C/min sous flux d'Ar à P_{atm} . La boîte graphite contenant l'absorbeur s'est révélée plus tard être contaminée en sélénium, qui par diffusion incontrôlée a été incorporé dans l'absorbeur. Le deuxième recuit (couche de CIS et cellule appelées "R₂") a été opéré dans un four Jipelec Jetfirst à 500 °C pendant 10 min avec un gradient de température de 60 °C/min, sous flux d'Ar à P_{atm} . Dans la suite de l'étude, « substrat-traitement thermique » désignera l'échantillon de CIS sur le soi-disant substrat et ayant été soumis au soi-disant traitement thermique. Par exemple, « boro-R₁ » désignera le CIS déposé sur substrat boro ayant été soumis au traitement thermique R₁.
3. Décapage par trempage dans une solution de KCN pendant 5 minutes.
 - Ce procédé permet d'ôter les phases binaires Cu_xS en surface du dépôt de CIS.
 4. Dépôt de la face-avant dans le réacteur Beneq TFS-200 pour recouvrir l'absorbeur
 - Il s'agit de l'empilement $In_2S_3/i:ZnO/ZnO:Al$ optimisé pour réaliser des cellules à base de CIGS coévaporé (voir Chapitre 3) dont les conditions expérimentales de dépôt sont indiqués dans le Tableau 4.21.
 5. Gravure avec une pointe mécanique
 - Ce procédé permet la formation de "sous-cellules" de 0,1 cm². Six "sous-cellules" ont été élaborées pour NR, douze pour R₁ et quatre pour R₂.

4.4.3 Impact du recuit sur les propriétés du CIS

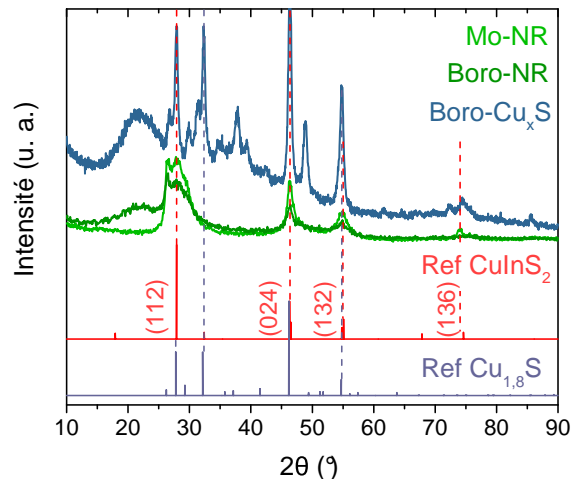
Un échantillon de CIS synthétisé avec le réacteur ASM F-120, et présenté dans les conditions expérimentales (60 nm, $[In_2S_3]:[Cu_xS] = 11:1$), a été soumis à deux recuits. Cela a engendré des modifications de propriétés (structurales, morphologiques et optiques) en comparaison avec le CIS non recuit, lesquelles sont analysées dans cette partie.

TABLE 4.21 – Conditions de croissance de l' In_2S_3 , de l' i:ZnO et du ZnO:Al utilisés en tant que couche tampon et couche fenêtre dans l'empilement des cellules "tout-ALD".

Paramètres	In_2S_3	i:ZnO	ZnO:Al
Épaisseur estimée	10 nm	50 nm	450 - 480 nm
T_{dep}	180 °C	200 °C	200 °C
Précurseurs	$\text{In}(\text{acac})_3$, H_2S	DEZ, H_2O	DEZ, H_2O , TMA
T_{source}	$T_{\text{In}(\text{acac})_3} = 150$ °C		

4.4.3.0.1 Propriétés structurales

Les propriétés structurales ont été étudiées par GIXRD pour les films déposés sur substrats boro et Mo. Les diffractogrammes de l'échantillon NR sont tracés sur la Figure 4.47, ainsi que celui d'un film de Cu_xS synthétisé par ALD dans le même réacteur. L'échantillon CuInS_2 non-recuit croît selon la phase roquesite (chalcopyrite) et il n'y a aucune preuve de la présence d'une phase binaire Cu_xS puisque le diffractogramme diffère de celui d'un film ultra-mince de Cu_xS . L'absence du pic caractéristique du Mo à $2\theta = 40,5^\circ$ confirme que les paramètres de la mesure maximisent le signal provenant de la fine couche de CIS en surface. L'aire sous pic est plus importante quand le film de CIS croît sur un substrat Mo ($a = 5,495$ Å et $c = 11,13$ Å) *versus* un substrat boro ($a = 5,529$ Å et $c = 11,12$ Å), ce qui montre que la cristallinité du film est accrue sur Mo. En effet, lorsque la croissance se déroule sur substrat Mo, les paramètres de maille sont plus petits que ceux de la phase roquesite (de référence ICDD 00-047-1372), ce qui peut suggérer la présence de lacunes dans la structure cristalline. En outre, un large pic apparaît aux alentours de $2\theta = 22^\circ$. Il est dû à la nature nanocristalline du substrat boro comme il n'est pas parfaitement amorphe.


 FIGURE 4.47 – Diffractogrammes GIXRD du film CIS non-recuit (NR) déposé sur substrat boro et Mo, ainsi que d'un film de Cu_xS déposé sur substrat boro. Références : CuInS_2 (ICDD 00-047-1372) ; $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ (ICDD 00-047-1748).

Après recuit (R_1 et R_2), des modifications s'opèrent dans la structure cristalline d'après la superposition des diffractogrammes GIXRD (voir Figures 4.48). Les pics

apparaissent plus fins avec une aire sous pic plus grande, surtout lorsque le CIS croît sur substrat boro, ce qui est caractéristique d'une amélioration de la cristallinité du film avec le recuit. Les pics sont décalés vers les plus petits angles quand le recuit est effectué avec incorporation de Se (R_1). Cela peut être attribué à la formation d'une autre phase qui sera discutée plus tard. Des pics de faibles intensités font leur apparition, approximativement à $2\theta = 14^\circ$ (sauf pour boro- R_1), $[73; 75]^\circ$ et $[83; 84]^\circ$, ceux-ci n'ont pas été identifiés à partir des diffractogrammes de référence (voir Figures 4.49). Dans le cas de Mo- R_2 , on constate également l'apparition de pics à $2\theta = 24^\circ, 34^\circ, 44^\circ$ et 48° , ce qui indique qu'une nouvelle phase est synthétisée.

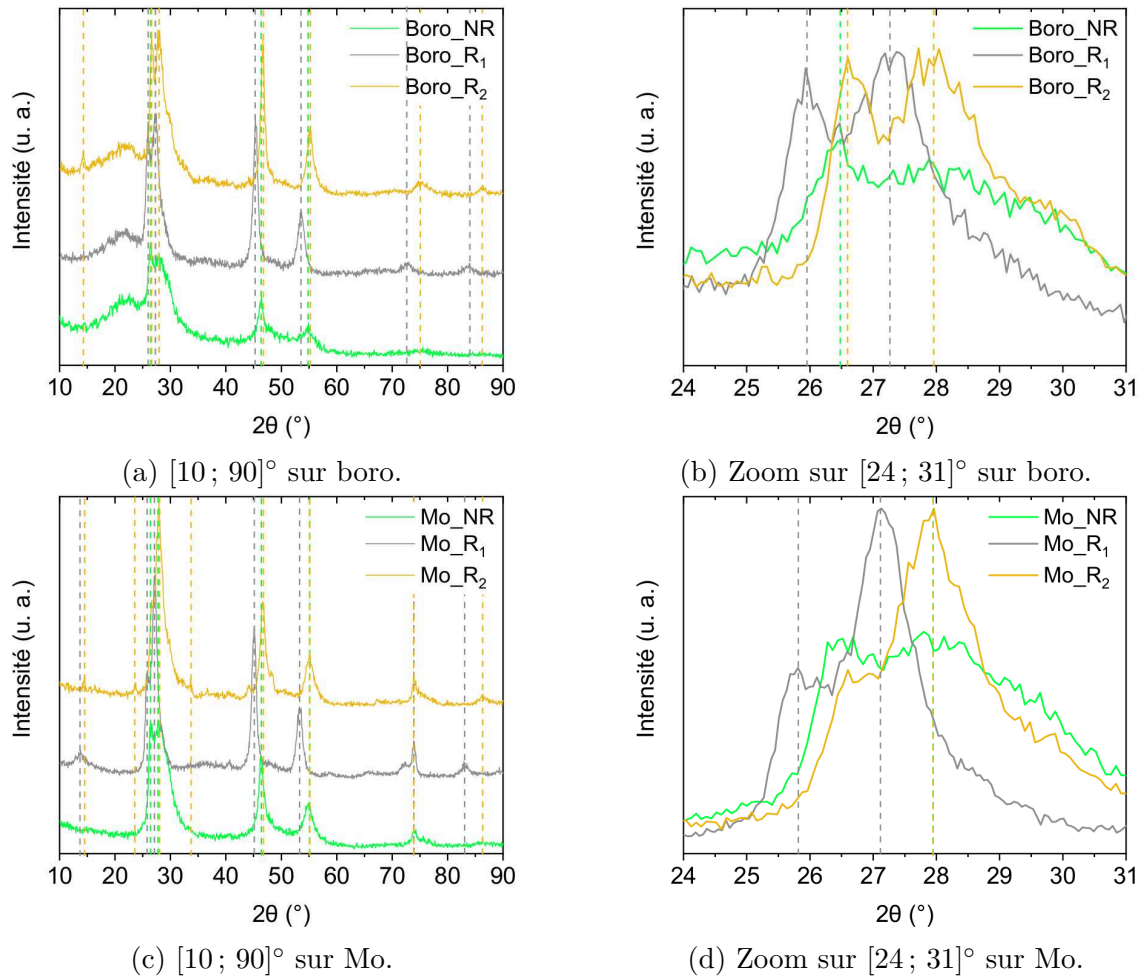
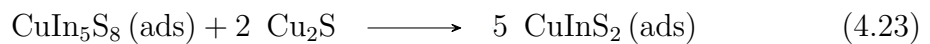
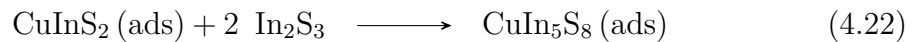


FIGURE 4.48 – Superposition des diffractogrammes obtenus par mesure GIXRD des films de CIS non-recuit (NR) et recuits (R_1 et R_2), (a) pour $2\theta = [10; 90]^\circ$ sur boro; (b) pour $2\theta = [24; 31]^\circ$ sur boro; (c) pour $2\theta = [10; 90]^\circ$ sur Mo; pour $2\theta = [24; 31]^\circ$ sur Mo. Les pointillées indiquent la position des pics principaux pour chaque film.

Ces deux nouveaux diffractogrammes ont été indexés à partir de diffractogrammes de référence afin de déterminer la ou les phase(s) en présence (voir Figures 4.49). Après le recuit R_2 , la position des pics est inchangée pour les trois pics principaux, ce qui indique que les cristallites croient selon la phase requise ($a = 5,51 \text{ \AA}$ et $c = 11,20 \text{ \AA}$). Les nouveaux pics, de faibles intensités, sont attribués à la phase riche en In, CuIn_5S_8 (spinnelle, $a = 10,67 \text{ \AA}$), qui a aussi été détectée par Nanu et al. dans

des films de CIS pauvres en Cu [156]. La phase CuIn_5S_8 semble, préférentiellement, se former sur substrat Mo plutôt que sur substrat boro, puisque les pics additionnels sont plus visibles sur Mo- R_2 que sur boro- R_2 . On peut ainsi supposer que le film de CIS a plus de lacunes en Cu quand il croît sur substrat Mo, ce qui expliquerait pourquoi de plus petits paramètres de maille sont déterminés. La synthèse de cette nouvelle phase de CuIn_5S_8 pendant le recuit à haute température peut être justifiée par la ségrégation de l'In hors de la phase roquesite ou par une croissance des cristallites passant par la formation d'une phase intermédiaire. En effet, Migge et al. propose les mécanismes réactionnels suivants, thermodynamiquement favorables à 25 °C [349] et 450 °C [350] :



Après le recuit R_1 , les pics sont décalés vers les plus petits angles. Cela met en évidence l'incorporation de Se car le rayon atomique des atomes de Se est supérieur à celui des atomes de S qu'ils remplacent dans la structure cristalline. Ils contribuent alors à l'augmentation de la distance interréticulaire dans le film, soit des paramètres de maille ($a = 5,69 \text{ \AA}$ et $c = 11,40 \text{ \AA}$). D'après la position des pics, la croissance de la phase stoechiométrique CuInSSe est suggérée. A partir des paramètres de maille et de la loi de Vegard [246] (supposant que les paramètres de maille varient linéairement avec la composition), il est possible de déterminer plus précisément la concentration en Se dans le film $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$. Selon la variation des paramètres de maille a et c considérée, x peut respectivement être égal à 0,65 (équation : $x = (5,69-5,52) / (5,78-5,52)$) et 0,56 (équation : $x = (11,4-11,12) / (11,62-11,12)$). Ainsi, le film semble plus riche en S qu'en Se.

Finalement, dans les trois films, un pic apparaissant dans la plage angulaire de valeurs $2\theta = [26 ; 28]^\circ$ n'est pas identifié (voir Figures 4.48(b)(d)). Il est aussi observé dans de précédentes études sur du CIS déposé par ALD [80] ou par pyrolyse aérosol [337].

4.4.3.0.2 Morphologie

La Figure 4.50 rassemble les images MEB de la surface des couches de CIS, non-recuite et recuites, déposées sur Mo. Les images prises à faible grossissement nous renseignent sur l'état de surface général des couches. De nombreux défauts apparaissent en surface de Mo-NR, la surface de Mo- R_1 est tachetée alors que celle de Mo- R_2 présente un grain fin avec peu de défauts apparents. La présence de taches noires dans le cas de Mo- R_1 peut être assimilée à des résidus de carbone provenant de la boîte graphite, en effet en focalisant le faisceau d'électrons sur ces tâches, elles avaient tendance à disparaître. L'aspect homogène de Mo- R_2 illustre la capacité du recuit (sans contaminants) à réduire la quantité de défauts en surface. Les images prises à plus fort grossissement (x50k et x200k) nous renseignent sur la morphologie de surface et la taille des cristallites. D'ailleurs ceux apparaissant en surface de Mo-NR sont similaires aux cristallites déjà observés lors de la croissance de CIS avec des précurseurs acac [80]. Contre intuitivement, les cristallites de la couche non-recuite

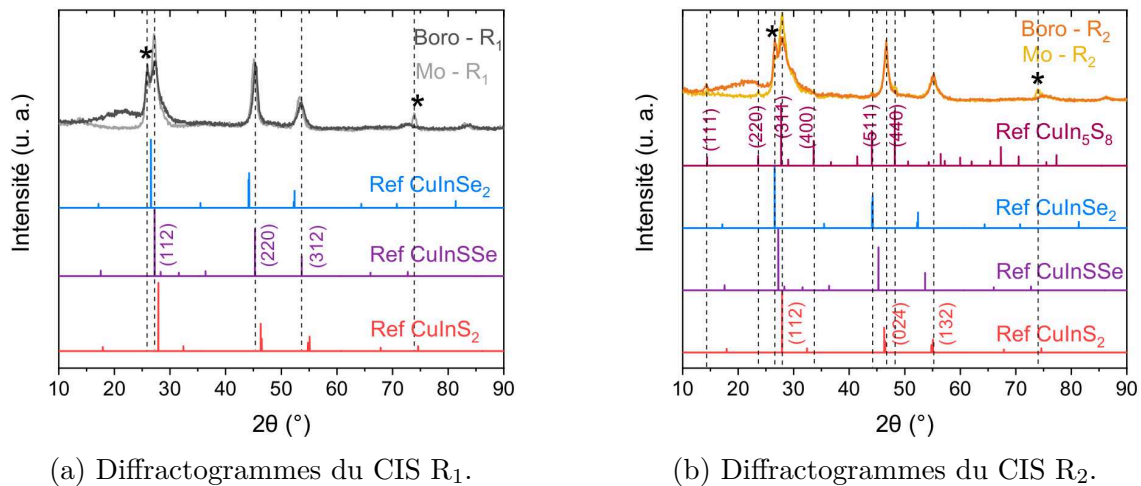


FIGURE 4.49 – Identification des pics des diffractogrammes des films CIS recuits (R_1 et R_2) obtenus par mesures GIXRD (a) pour R_1 et (b) pour R_2 . Références : CuInS_2 (ICDD 00-047-1372) ; CuInSSe (ICDD 00-036-1311) ; CuInSe_2 (ICDD 00-040-1487) ; CuIn_5S_8 (ICDD 00-054-0554) ; Cu_9S_5 (ICDD 00-047-1748). * indique un pic non indexé.

apparaissent en moyenne plus grands (jusqu'à 120 nm de longueur/diamètre) que les cristallites visibles en surface des couches recuites. Sur la surface de Mo-R_1 , on observe à la fois des cristallites unitaires et des amas dendritiques (au contraste moins élevé sur cette image) semblant être le résultat d'une coalescence incomplète. Ces amas dendritiques peuvent être plus grands que les cristallites de la couche Mo-NR avec des longueurs de 800 nm confirmant la meilleure cristallisation de la couche constatée par GIXRD. L'aspect de surface de Mo-R_2 est très granuleux tandis que d'après les diffractogrammes, le recuit est censé permettre une amélioration de la cristallinité et donc une augmentation de la taille des grains. On peut ainsi supposer la présence d'amas non visibles sous une myriade de petits cristallites pouvant correspondre à la ségrégation en surface de la phase CuIn_5S_8 mis en évidence par GIXRD.

4.4.3.0.3 Propriétés optiques

La Figure 4.51 présente les spectres de transmittance, de réflectance et du coefficient d'absorption des films CIS non-recuit et recuits, déposés sur boro. On constate une diminution du facteur de transmission lorsque le CIS est recuit et particulièrement lorsque le recuit entraîne une incorporation de Se (R_1) (voir Figure 4.51(a)). Les courbes de transmittance de R_1 et R_2 se caractérisent par une diminution en double cascade, avec deux fortes pentes, commençant respectivement à 875 & 450 nm environ pour R_1 et à 1000 nm & 500 nm pour R_2 . En parallèle le facteur de réflexion est aussi impacté par le recuit mais différemment selon l'intervalle de longueur d'onde considéré (voir Figure 4.51(b)). Il diminue avec le recuit dans l'intervalle [375 ; 625] nm mais augmente dans les intervalles [250 ; 375] nm et [625 ; 1500] nm. Via ces deux mesures, le coefficient d'absorption α a pu être calculé et sa représentation apparaît Figure 4.51(c). Le front d'absorption apparaît décalé vers les plus petites énergies

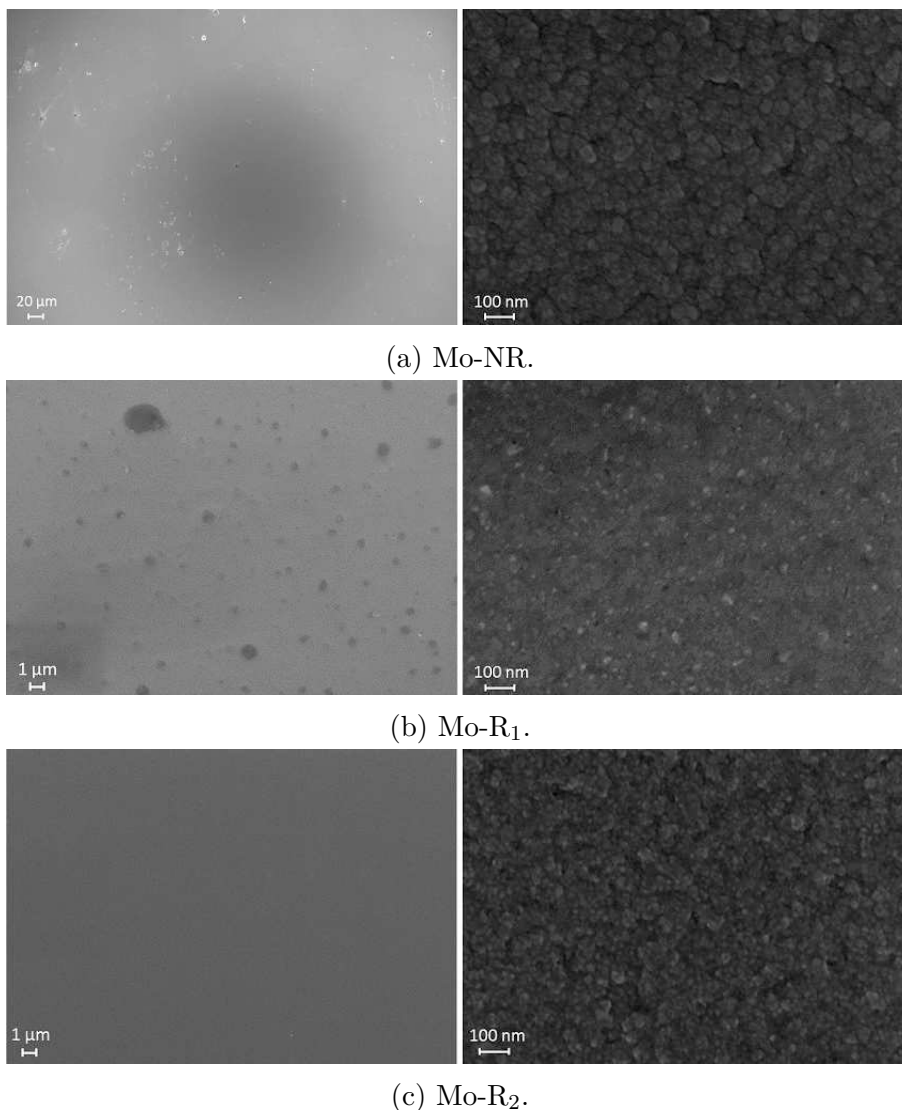


FIGURE 4.50 – Images MEB à deux grossissements différents pour observer la morphologie de surface des films de CIS non-recuit et recuits, déposés sur un substrat de Mo (Mo-NR, Mo-R₁ et Mo-R₂).

après recuit du film de CIS et particulièrement pour R₂. Ce recuit avec insertion de Se permet d'obtenir une absorption comprise entre 10^4 et 10^5 cm^{-1} entre 1,5 eV et 3 eV.

Les représentations de $(\alpha \cdot E)^2$ et $(\alpha \cdot E)^{0,5}$ en fonction de l'énergie nous permettent par ajustement linéaire de déterminer les largeurs de bande interdite directe et indirecte du CIS non-recuit et recuit (voir Figures 4.52 et Tableau 4.22). Pour les trois films, les valeurs des gaps directs et indirects sont similaires ou très proches, ainsi seule la valeur de gap direct sera comparée dans la suite de notre discussion. La valeur du gap de l'échantillon non-recuit (2,27 eV) est plus élevée que la valeur reportée dans la littérature pour le composé CuInS_2 ([1,35 ; 1,53] eV et est relativement proche de la valeur de gap reportée pour le composé Cu_xS obtenu avec les réacteurs Beneq TFS-200 et ASM F-120 (\approx 2,6 eV). La phase Cu_xS n'est cependant pas observée par GIXRD et la mesure XRF met en évidence une composition de film plus riche en In qu'en Cu. Ainsi, cette valeur élevée du gap pourrait s'expliquer

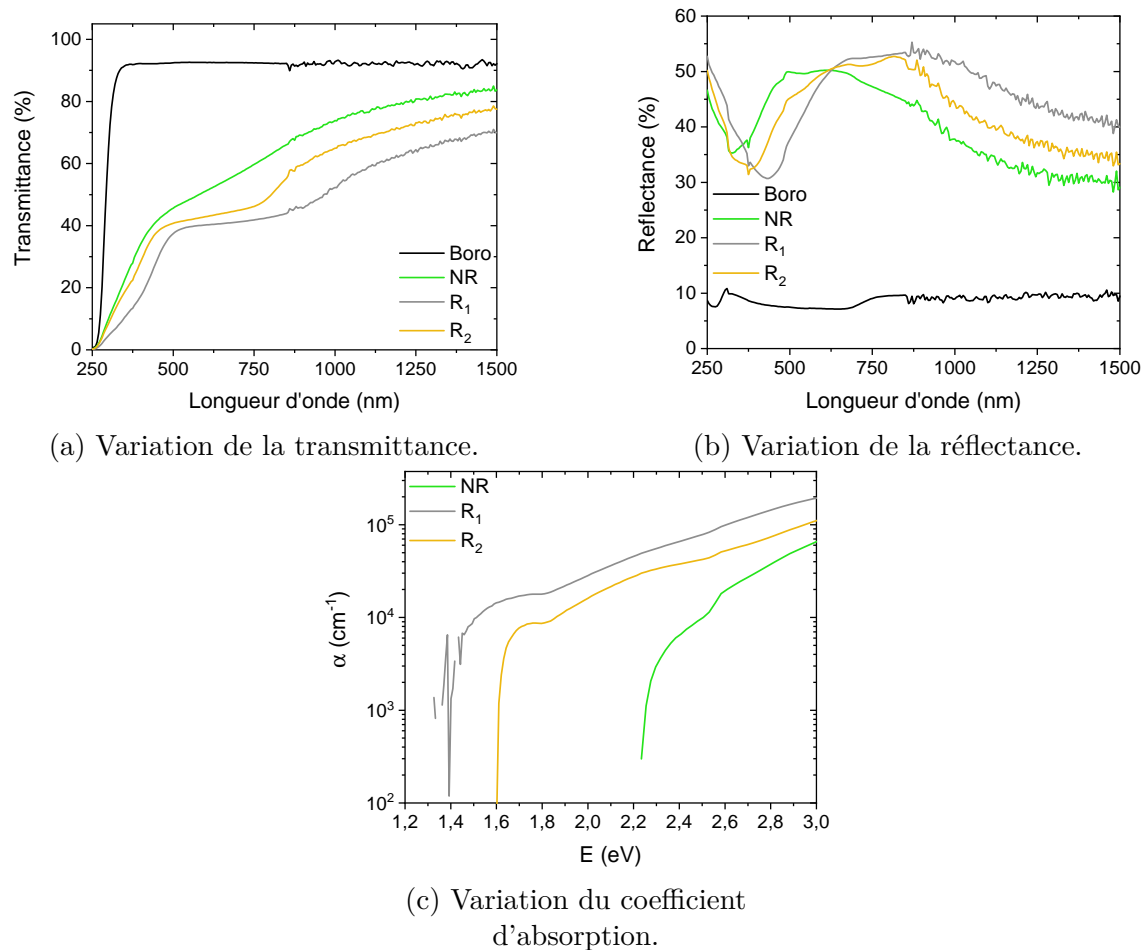


FIGURE 4.51 – Influence du recuit sur les propriétés optiques (T, R et coefficient d'absorption (α) avec mesure des spectres des films CIS non-recuit (NR) et recuits (R_1 et R_2)). L'axe des ordonnées du spectre (c) est représenté selon une échelle semi-logarithmique.

par la faible cristallinité de l'échantillon et donc la petite taille de ses cristallites.

Le recuit (R_2) permet une diminution du gap (de 2,28 eV à 1,63 eV), ce qui est probablement dû à une augmentation de la taille des cristallites. Ces valeurs restent cependant éloignées de celles reportées dans la littérature pour le CuInS_2 . Ce résultat peut s'expliquer par la présence d'une phase riche en In comme la phase CuIn_5S_8 (pour R_2) qui a un gap direct compris dans l'intervalle [1,5 ; 1,8] eV [351][352]. L'incorporation de Se lors du recuit permet l'obtention d'un gap encore plus faible, de valeur comprise entre $E_g(\text{CuInS}_2)$ et $E_g(\text{CuInSe}_2)$ ([0,94 ; 1,04] eV [353][354], ce qui est cohérent avec la présence de la phase de stœchiométrie intermédiaire CuInSSe , mise en évidence par GIXRD. A partir des valeurs de gap et de la loi de Végard (en supposant une variation linéaire du gap en fonction de la composition), il est possible d'estimer la concentration en Se ($[\text{Se}] = x$) dans le composé $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$. Nous estimons le gap du film de CuInS_2 égal à $E_g(R_2) = 1,63$ eV et $E_g(\text{CuInSe}_2) = 1,03$ eV. Nous trouvons $x = 0,72$ en calculant l'équation suivante : $E_g(\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}) = E_g(\text{CuInSe}_2) + x \times (E_g(\text{CuInS}_2) - E_g(\text{CuInSe}_2)) = 1,03 + 0,60x = 1,46$ eV. Ce résultat suggère que la composition est plus riche en S qu'en Se, ce qui corrobore l'estimation de la concentration en Se calculée à partir des paramètres de maille.

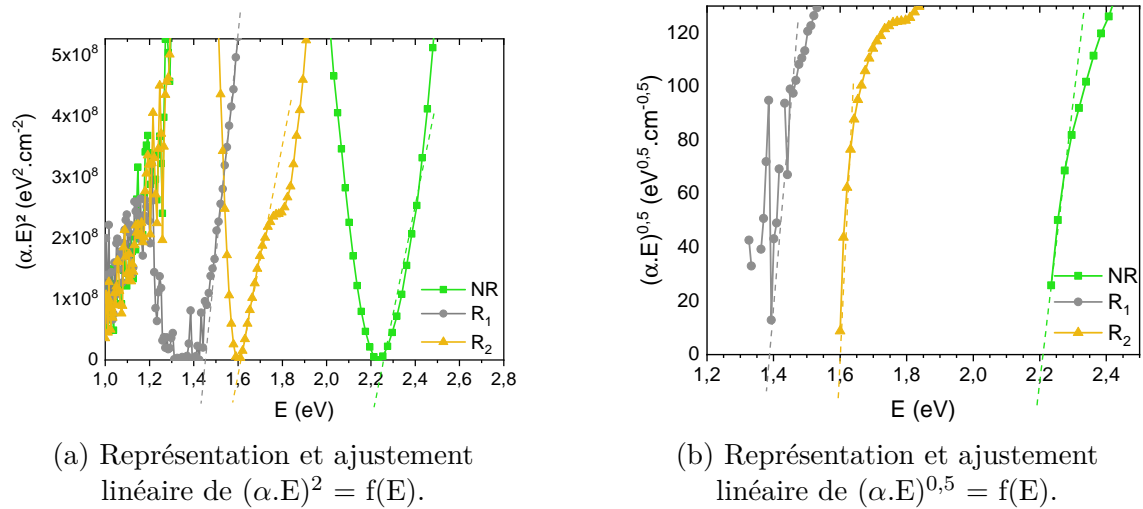


FIGURE 4.52 – Représentation de (a) $(\alpha \cdot E)^2 = f(E)$ et (b) $(\alpha \cdot E)^{0,5} = f(E)$ pour un film de CIS non-recuit (NR) ou recuits (R_1 et R_2).

TABLE 4.22 – Largeurs de bande interdite directe et indirecte pour le film de CIS non-recuit (NR) et recuits (R_1 et R_2).

Film CIS	Gap direct ($\pm 0,05$ eV)	Gap indirect ($\pm 0,05$ eV)
NR	2,28	2,24
R_1	1,46	1,36
R_2	1,63	1,58

4.4.4 Résultats cellules "tout-ALD"

Pour réaliser des cellules solaires, les trois couches de CIS (absorbeur de la cellule) non-recuit (couche NR) et recuits (couches R_1 et R_2) ont été recouvertes de l'empilement $\text{In}_2\text{S}_3/\text{i:ZnO}/\text{ZnO:Al}$ (face-avant de la cellule). L'alignement de bandes du CIS et de l' In_2S_3 semble favorable d'après Nanu et al. car ils ont approximativement la même énergie de conduction de bande, ce qui permet de minimiser les pertes énergétiques à l'interface [157]. Cette couche tampon semble ainsi plus adaptée au CIS qu'au CIGS [268].

Une image MEB en tranche de la cellule R_2 permet d'illustrer l'empilement obtenu et de mesurer les épaisseurs réellement déposées pour chaque couche. Le CuInS_2 mesure environ 54 nm d'épaisseur lorsqu'il est déposé sur du Mo (MEB) alors qu'il mesure environ 60 nm lorsqu'il est déposé sur un substrat de verre boro (XRR). La couche tampon d' In_2S_3 apparaît très chargée due à sa faible conductivité, son épaisseur est d'environ 16 nm contre les 10 nm visée. La précision sur cette mesure étant faible, il est difficile de discuter sur la croissance comparative de ce matériau sur boro vs CuInS_2 . On constate cependant que l'épaisseur mesurée pour la bicouche $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ correspond à l'épaisseur visée de 70 nm (60 + 10 nm). Il est ainsi possible qu'une partie de la couche chargée corresponde à la surface du CuInS_2 sur laquelle s'est formée, par interdiffusion, une phase intermédiaire résistive CuIn_5S_8 (déjà mise en évidence par GIXRD pour R_2) [355]. L'empilement $\text{i:ZnO}/\text{ZnO:Al}$ mesure environ 500 nm d'épaisseur, ce qui correspond à l'épaisseur visée.

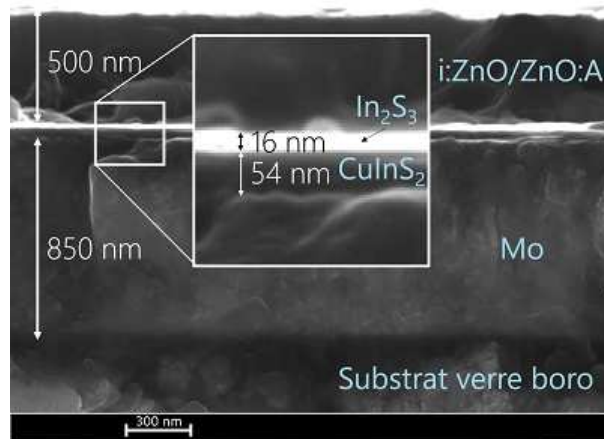
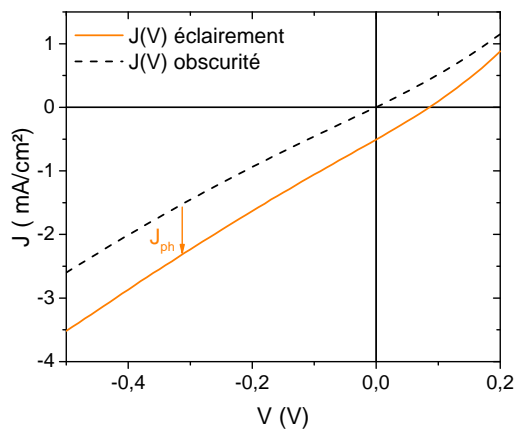
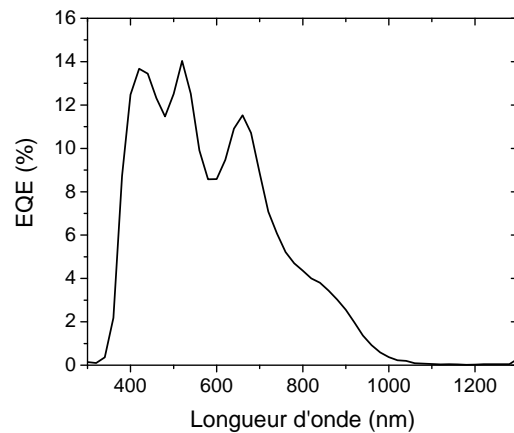


FIGURE 4.53 – Image MEB d'une cellule "tout-ALD" en tranche, d'empilement boro/Mo/CIS/ In_2S_3 /i:ZnO/ZnO:Al avec un CIS ayant été soumis au traitement thermique R_2 . Chaque épaisseur donnée résulte d'une moyenne de plusieurs mesures effectuées en différentes positions de l'empilement.



(a) Courbe $J(V)$ pour cellule NR.



(b) Courbe EQE pour cellule NR.

FIGURE 4.54 – Caractérisations de la cellule NR : (a) courbe $J(V)$ (courbe "sous-éclairage" moyennée sur cinq mesures); (b) courbe EQE (moyenne de deux mesures).

La cellule NR présente une courbe $J(V)$ presque linéaire (voir Figure 4.54(a)), ce qui est caractéristique d'une cellule court-circuitée. Le gain absolu du courant de court-circuit sous-éclairage indique cependant la présence d'un photocourant. L'efficacité quantique externe (EQE) est globalement très faible et cela s'explique par la finesse de l'absorbeur CIS (voir Figure 4.54(b)). Elle apparaît néanmoins plus intense entre 400 et 700 nm avec un $\text{EQE} = [8; 14] \%$ et diminue fortement au-delà démontrant une très faible absorption des IR dans le CIS fin. Ce phénomène s'explique par une absorption des photons de grandes longueurs d'onde dans la couche de Mo lorsque l'épaisseur de l'absorbeur est réduite [47].

Dans le cas de la cellule R_1 , dix des onze cellules présentent une courbe $J(V)$ non linéaire démontrant un comportement de type diode. La cellule la plus efficace a les caractéristiques suivantes : $V_{oc} = 72,5 \text{ mV}$, $J_{sc} = 3,99 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $\text{FF} = 29,5 \%$ et $\eta = 9.10^{-4} \%$ (voir Figure 4.55(a)). Elle présente un phénomène de « cross-over », i.e. en polarisation directe, le courant de la diode est supérieur sous éclairage,

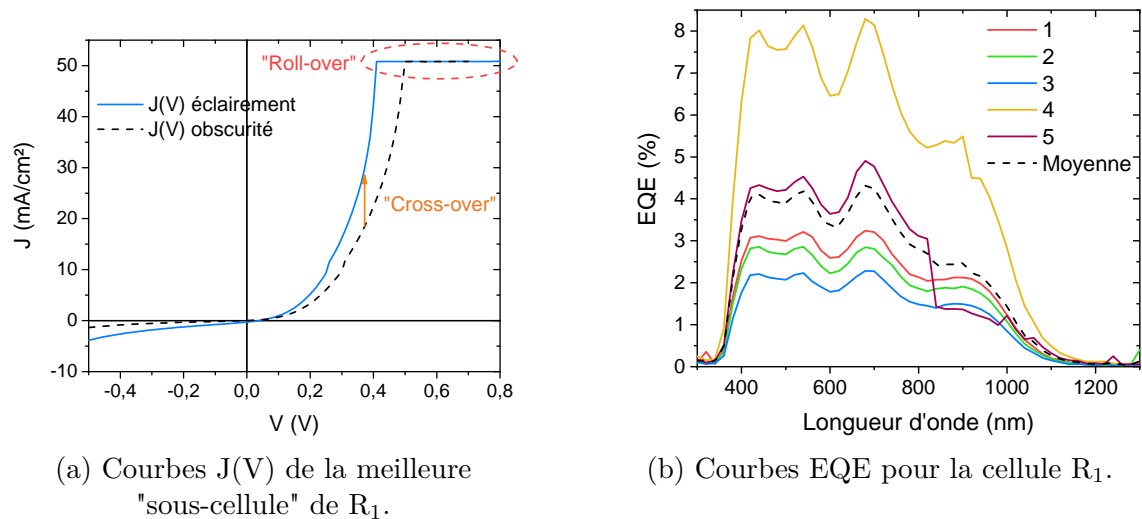


FIGURE 4.55 – Caractérisations de la cellule R₁ (a) Courbes J(V) sous éclairé et dans l’obscurité pour la "sous-cellule" la plus efficace ; (b) Répétition d’une mesure d’EQE pour une même "sous-cellule" à différents instants.

et un phénomène de « roll-over », i.e. une saturation de la densité de courant à 50,8 mA/cm² au-delà d’une polarisation directe de 400 mV. Cette double anomalie serait liée à une recombinaison importante de porteurs minoritaires à la jonction Mo/CIS [21]. L’absence d’une fine couche de MoSe₂ réalisant généralement un bon contact ohmique en face arrière peut en être la cause.

L’acquisition de cinq mesures d’EQE est présentée sur la Figure 4.55(b). Ces mesures ont été effectuées sur la même cellule (celle présentant les meilleures EQE) à la suite et sans déplacement de la pointe (mesures 1, 2 et 3) et le lendemain toujours sans déplacement de la pointe (mesures 4 et 5). La variation de l’EQE entre les mesures 1, 2 et 3 indique que la mesure est peu reproductible, c’est pour cela qu’il est important d’en réaliser une moyenne. Cette EQE moyenne est moins bonne que celle obtenue avec l’absorbeur NR, car elle vaut 3-4 % entre 400 et 750 nm.

Les courbes J(V) mesurées sur la cellule R₂ (non montrées ici) sont linéaires, ce qui est caractéristique d’un court-circuit. Le gain absolu du courant de court-circuit sous-éclairage indique cependant la présence d’un photocourant, comme pour NR. Contrairement à cette dernière, à défaut d’obtenir un contact électrique, la mesure d’EQE n’a pu être effectuée.

La réduction de l’épaisseur de l’absorbeur dégrade les performances de la cellule comme le montre les Figures 4.56(a)(b). La comparaison des courbes J(V) et des courbes EQE avec une cellule dont l’absorbeur est du CIGS coévaporé de 2 μm permet de s’en rendre compte (pour un dépôt de la face-avant utilisant les mêmes recettes de dépôt). L’efficacité quantique externe est notamment plus basse sur l’ensemble des longueurs d’ondes étudiées pour la cellule utilisant l’absorbeur fin. On remarque aussi un changement de pente de l’EQE dans l’intervalle des fortes longueurs d’onde. La dépendance de ces courbes à l’épaisseur d’un absorbeur CIGS a déjà été simulée et expliquée [47].

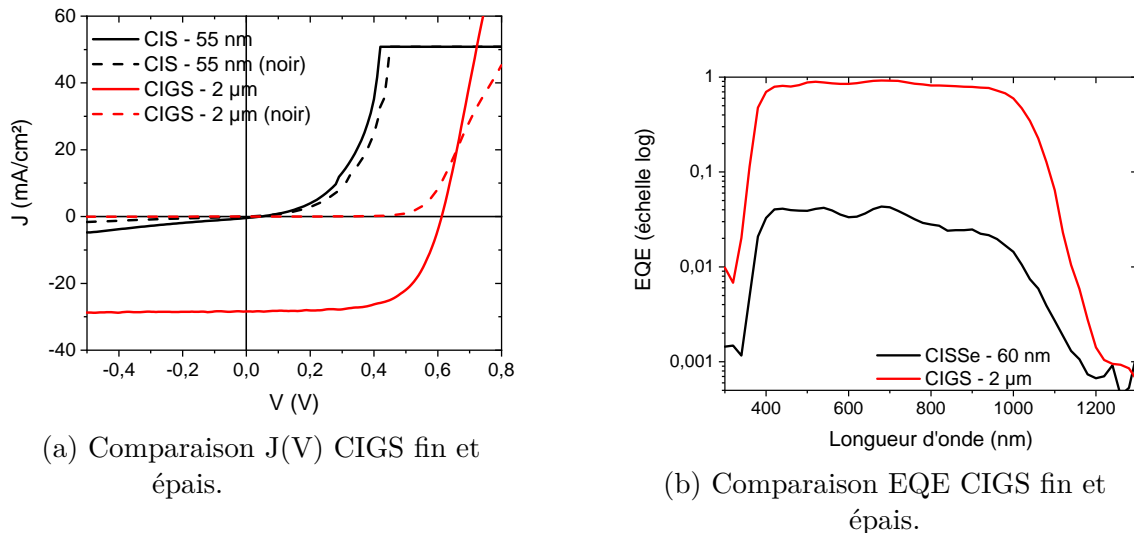


FIGURE 4.56 – Comparaison des courbes $J(V)$ avec échantillon sous éclairage ou dans l'obscurité et courbes EQE entre une cellule composée d'un absorbeur de CIGS déposé par coévaporation de $2 \mu\text{m}$ et une cellule composée d'un absorbeur de CIS (CuInSSe) synthétisé par ALD et de 55 nm (R_1).

4.4.5 Conclusion

Cette partie visait à présenter les résultats de la première cellule "tout-ALD", c'est-à-dire une cellule de type CIGS dont l'empilement absorbeur/couche tampon/fenêtre avant est déposé par ALD.

Dans un premier temps, les propriétés structurales, morphologiques et optiques de l'absorbeur CuInS_2 ont été étudiées. Un film d'épaisseur de 60 nm (plus faible que l'objectif fixé) a été déposé avec le réacteur ALD ASM F-120 et celui-ci a été ensuite recuit à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ sous un flux d'Ar selon deux procédés distincts (R_1 et R_2). D'après les mesures GIXRD, le film non-recuit (NR) correspond à la phase roquesite et le recuit permet une amélioration de la cristallinité du film. Cependant, le CIS- R_1 a été contaminé avec du Se et son diffractogramme correspond à la phase CuInSSe . Le CIS- R_2 pour sa part présente à la fois une phase roquesite et également une phase riche en In (CuIn_5S_8). L'état de surface du film CIS- R_1 observé par MEB présente des agglomérats de cristallites confirmant l'amélioration de la cristallinité, cependant les cristallites en surface du film CIS- R_2 semblent de taille inférieure à ceux du film non-recuit. On suppose pour ce film que les cristallites ont coalescé durant le recuit mais que cette couche est recouverte de cristallites correspondant à la phase CuIn_5S_8 générée par ségrégation du surplus d'In. D'après les mesures au spectrophotomètre, le recuit permet une amélioration des propriétés optiques de l'absorbeur, c'est-à-dire une diminution de la transmittance sur $[250; 1500] \text{ eV}$ et une augmentation de l'absorption ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ jusque $1,4 \text{ eV}$ ou $1,6 \text{ eV}$ au lieu de $2,2 \text{ eV}$). Les largeurs de bande interdite déterminées corroborent la différence de phase mise en évidence par GIXRD pour R_1 ($1,46 \text{ eV}$ en direct) et R_2 ($1,63 \text{ eV}$ en direct), cependant les valeurs sont plus élevées que celles présentées dans la littérature. Elles peuvent s'expliquer par la relative faible cristallinité des matériaux.

Dans un second temps, des cellules ont été élaborées à partir des absorbeurs de CIS non recuit et recuit, avec une face-avant d'empilement $\text{In}_2\text{S}_3/\text{i:ZnO}/\text{ZnO:Al}$. Une observation de la tranche d'une des cellules au MEB a permis de vérifier l'épaisseur

de chaque couche, globalement cohérente avec les programmes utilisés. La meilleure cellule de l'étude a été obtenue avec l'absorbeur R_1 (contenant du Se), elle présente un comportement de type diode d'après les courbes $J(V)$ mais a des caractéristiques très faibles. Les efficacités quantiques externes obtenues pour les cellules NR et R_1 sont aussi très faibles ($> 10\%$ dans l'intervalle $[400; 700]$ nm pour NR et jusqu'à 6% dans l'intervalle $[400; 750]$ nm pour R_1).

La réalisation d'un recuit à 500 °C est discutable. En effet, il fait perdre l'intérêt du dépôt des couches par ALD à relativement basse température ($T \leq 200\text{ °C}$). Cependant, d'après la littérature, le recuit du CIS à une température inférieure à 500 °C génère des phases secondaires telles que In_6S_7 , CuIn_5S_8 (déjà observée pour le recuit R_2 à 500 °C) et $\text{CuIn}_{11}\text{S}_{17}$. Ainsi, l'étude de l'impact de recuits à plus basses températures (de 150 °C à 300 °C) pourrait être initiée tout en sachant qu'ils risqueraient de générer des phases non désirées. Pour finir, la faible efficacité de la cellule fonctionnelle de cette étude est majoritairement due à la finesse de l'absorbeur. Nous avons été contraints par un problème technique de déposer seulement 60 nm mais il serait possible de viser une épaisseur supérieure, proche de 100 nm . Avoir la possibilité de déposer un absorbeur encore plus épais, comme dans l'étude de Schneider et al [80], dans le temps imparti à une journée de travail serait désirable.

4.5 Conclusion

Ce chapitre a été consacré aux travaux sur le dépôt de l'absorbeur des cellules solaires de type CIGS. L'objectif a été de synthétiser le ternaire de disulfure de cuivre et d'indium (CuInS_2 (CIS)), pour élaborer une première cellule "tout-ALD", idéalement en déposant toutes les couches supérieures absorbeur/couche tampon/couche fenêtre dans le même réacteur ALD.

En première partie de ce chapitre, la synthèse du sulfure de cuivre (Cu_xS) a été présentée. La maîtrise de son dépôt est essentielle, combinée à celle de In_2S_3 , en prévision de la synthèse du ternaire CIS par ALD. Le Cu_xS a été déposé pour la première fois dans le réacteur Beneq TFS-200, en utilisant du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ comme source du Cu. Cela représente un succès au regard des difficultés de transport du $\text{Cu}(\text{acac})_2$. En effet, le mode de transport complexe "combiné" a été jugé nécessaire, avec un pulse long ($10,5\text{ s}$), pour transporter le $\text{Cu}(\text{acac})_2$ en quantité suffisante. Cela peut être imputé à la faible volatilité du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ à $T_{\text{source}} = 140\text{ °C}$. L'augmentation de la température était néanmoins à éviter car un début de décomposition à $T_{\text{source}} = 150\text{ °C}$ a été observée. L'étude des mécanismes de croissance du Cu_xS a pour la première fois été réalisée avec une QCM. Elle montre que le GPC varie sur l'ensemble d'un dépôt ($[0,18; 0,62]\text{ Å/cycle}$) et met en évidence la variation lente et continue de l'épaisseur lors du pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Les films ultraminces synthétisés ($\approx 10\text{ nm}$) semblent avoir les caractéristiques propres aux phases riches du Cu_xS que sont la chalcocite et la digénite, d'après la comparaison avec les résultats de la littérature. La synthèse du Cu_xS a aussi été menée dans le réacteur ASM F-120 (voir Annexe I). Les films ont aussi des caractéristiques proches des phases riches en Cu (chalcocite, digénite) et sont déposés avec un GPC de $0,16\text{ Å/cycle}$. Le temps d'un cycle est beaucoup plus court ($1,6\text{ s}$ contre $\approx 22\text{ s}$ avec le réacteur Beneq TFS-200) car le transport du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ne nécessite qu'un temps de pulse de $0,3\text{ s}$, ce qui est un avantage pour synthétiser un matériau épais plus rapidement.

La deuxième partie du chapitre est consacrée aux travaux de synthèse du CuInS_2 dans le réacteur Beneq TFS-200. Nous avons montré que sa formation est localisée sur une faible surface de la chambre de réaction. Le film n'est donc pas homogène contrairement à ce qui a déjà été obtenu dans le réacteur ASM F-120 [80]. En effet, l'analyse des substrats répartis dans la chambre de réaction a mis en évidence l'obtention d'un film mixte $\text{Cu}_x\text{S-CIS-In}_2\text{S}_3$. La variation de certains paramètres comme le ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}]$ (nombre de cycles de l' In_2S_3 sur nombre de cycles du Cu_xS) et la température de dépôt entraîne principalement un déplacement de l'interface composée de CIS mais pas son élargissement. Un seul cas particulier l'a permis (ratio 15:1), et cette piste nécessite d'être approfondie. Le mécanisme d'échange limitant nos dépôts à un film inhomogène consisterait en la substitution solide de l'In des couches d' In_2S_3 soumis à une répétition de pulses de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ou à une alternance entre des pulses de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et d' H_2S . Les études avec la QCM ont mis en évidence des variations de masse pouvant être caractéristiques de ce mécanisme. Elles ont aussi montré que selon l'épaisseur de la couche d' In_2S_3 utilisée comme substrat, les variations de masse lors du dépôt de Cu_xS diffèrent. La capacité de l'épaisseur du substrat (potentiellement de sa morphologie de surface) à agir comme inhibiteur du mécanisme d'échange est suggérée. L'épaisseur minimale du film d' In_2S_3 étant stable sous un flux de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ou inhibant suffisamment le mécanisme d'échange doit maintenant être déterminée pour tendre vers le dépôt de CIS homogène dans toute la chambre du réacteur Beneq TFS-200.

Enfin, l'élaboration des premières cellules "tout-ALD" de type CIGS est présentée dans la troisième partie. Celles-ci consistent en l'empilement des couches $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{i-ZnO}/\text{ZnO:Al}$ déposées par ALD sur un substrat Mo (verre sodo/Mo). Le CIS utilisé a été synthétisé dans le réacteur ASM F-120 (voir Annexe I) afin d'avoir un matériau relativement épais (≈ 60 nm) et homogène sur une grande surface (≈ 3 cm \times 5 cm). Le reste de la cellule (couche tampon et couche fenêtre) a été déposé dans le réacteur Beneq TFS-200. Le CIS recuit à 500 °C sous atmosphère d'Ar présente une meilleure cristallinité et un gap réduit, plus adéquat à sa fonction d'absorbeur ($E_g = \{1,45; 1,65\}$ au lieu de 2,3 eV). Cependant, une phase secondaire riche en In (CuIn_5S_8) est formée à haute température. L'optimisation de l'étape de recuit serait ainsi nécessaire pour obtenir une phase pure et hautement cristalline de CuInS_2 . L'incorporation de Se au cours du recuit s'est révélée bénéfique puisque seules les cellules élaborées à partir de l'absorbeur CuInSSe présentent des courbes $J(V)$ caractéristiques d'un fonctionnement de type diode. Les caractéristiques de cette cellule sont très faibles mais le rendement strictement positif démontre la faisabilité d'une cellule "tout-ALD" de type CIGS. L'amélioration des performances de cette cellule passe principalement par l'augmentation de l'épaisseur de l'absorbeur, ce qui permettrait une plus forte absorption du spectre solaire. La nanostructuration de l'absorbeur et l'ajout d'une couche réfléchive en face arrière sont aussi des perspectives possibles et désirables pour l'élaboration d'une cellule solaire à absorbeur ultrafin (ETA pour *Extremely Thin Absorber*) comme la nôtre.

Mémento

Étude matériaux - Cu_xS :

1. Condition de dépôt, synthèse avec microbalance à quartz (QCM)

- Transport du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ en mode dit "combiné", avec $T_{\text{source}} = 140$ °C
- Difficultés : masse transportée non constante en fonction du temps et début de décomposition avec $T_{\text{source}} = 150$ °C
- Programme de synthèse à $T_{\text{dep}} = 160$ °C : $[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = [0,5/0,15/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s
- Croissance caractérisée par une variation lente et continue de l'épaisseur lors du pulse du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et par une faible variation lors du pulse d' H_2S

2. Synthèse sans QCM et caractérisations

- Films ultrafins (≈ 10 nm) synthétisés avec $\text{GPC} = [0,17; 0,62]$ Å/cycle
- Films constitués de phases riches en Cu : chalcocite et digénite
- $\rho = [2; 25] \cdot 10^{-3}$ g/cm³, $d = 5,52 \pm 0,27$ g/cm³
- gap indirect = $[1,6; 1,8]$ eV et gap direct = $[2,5; 2,8]$ eV
- Avec réacteur ASM F-120 : couche atomique du Cu_xS estimée à 2,80 Å (si phase Cu_2S cubique) ou 1,63 Å (si phase digénite $\text{Cu}_{1,95}\text{S}$)
- Avec réacteur ASM F-120 : taux de couverture des sites d'adsorption estimé inférieur à 10 % vs limite à 23 % estimée à cause de l'encombrement stérique

Étude matériaux - CuInS_2 :

1. Synthèse et caractérisations

- Dépôt d'un film mixte Cu_xS -CIS- In_2S_3 , avec en entrée des gaz du Cu_xS , du côté de l'évacuation de l' In_2S_3 et à l'interface un gradient inversement proportionnel entre les compositions du Cu et de l'In
- L'augmentation de T_{dep} , l'augmentation du temps de pulse du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et la diminution du ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}]$ entraîne l'extension de la région d'entrée composée de Cu_xS
- L'élargissement de l'interface est constatée avec l'utilisation d'un ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}] = 15:1$, sur un substrat de Mo
- Via ce programme, l' In_2S_3 synthétisé présente des propriétés différentes par rapport à sa synthèse directe : orientation des cristallites, morphologie de surface et transmittance. L'altération peut être dû à l'adsorption des groupements $\text{In}(\text{acac})_3$ émis lors de la réaction du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ sur la surface en amont

Étude matériaux - CuInS₂ :

1. Synthèse et caractérisations

2. Études des mécanismes de croissance In₂S₃-Cu_xS

- (a) Mise en évidence d'un mécanisme de substitution solide de l'In quand une surface d'In₂S₃ est soumise à une répétition de pulses de Cu(acac)₂ ou à une alternance entre des pulses de Cu(acac)₂ et d'H₂S
- (b) Mécanismes réactionnels caractérisés par une perte de masse lors de plusieurs pulses de Cu(acac)₂ et lors des pulses d'H₂S
- (c) Capacité de l'épaisseur (potentiellement de la morphologie de surface) du substrat à agir comme inhibiteur du mécanisme d'échange

Étude cellules CIS/In₂S₃/i:ZnO/ZnO:Al :

1. Impact du recuit sur le CIS

- (a) Le recuit à 500 °C permet d'améliorer la cristallinité de l'absorbeur et de diminuer la taille du gap
- (b) Le recuit peut générer la phase CuIn₅S₈

2. Première cellule "tout-ALD" de type CIGS

- (a) Démonstration du fonctionnement du concept de la cellule "tout-ALD" avec un absorbeur CuInSSe
- (b) Courbe J(V) caractéristique d'un comportement de type diode
- (c) Pistes d'amélioration prioritaire : augmentation de l'épaisseur de l'absorbeur et réduction des recombinaisons en face arrière

Conclusion générale et perspectives

Résultats principaux

Au cours de cette thèse, nous avons exploré le concept de la cellule de type CIGS "tout-ALD". Il consiste en la synthèse de cellules solaires de type CIGS avec l'absorbeur et la face-avant complète déposés par ALD. Ce défi est motivé par l'objectif d'utiliser les atouts de l'ALD pour optimiser les propriétés des matériaux et leurs interfaces dans l'empilement des cellules CIGS. De plus, la volonté de simplifier le procédé de dépôt des cellules CIGS par une seule technique encourage ces travaux. Cette simplification permettrait la réduction des dépenses d'investissements (CAPEX) et des risques de contaminations pouvant être inhérentes au transfert des échantillons d'un bâti de dépôt à un autre.

Ces travaux ont d'abord nécessité une étude approfondie des matériaux constituant chaque couche des cellules CIGS, avant leur intégration dans l'empilement complet pour s'assurer de leur fonctionnalité. Ces couches minces sont des oxydes et sulfures, binaires et ternaires : ZnO, ZnO:Al, In₂S₃, Cu_xS et CuInS₂ (CIS). Nous avons ajusté les conditions de dépôt de ces matériaux pour optimiser leur temps de cycle, leur croissance et leurs propriétés quand cela était possible. L'optimisation de la synthèse des matériaux utiles à cette étude s'est accompagnée d'études visant à améliorer la compréhension des mécanismes de croissance lors des dépôts par ALD. Une microbalance à quartz (QCM) installée dans le réacteur Beneq TFS-200 a ainsi permis de mettre en évidence les mécanismes réactionnels lors de la croissance de chacun des matériaux. La synthèse des matériaux dopés (ZnO:Al) et ternaires (CIS) présente particulièrement des phénomènes mécanistiques intéressants.

Études matériaux

Pour commencer, nous avons étudié la croissance et plusieurs propriétés des films de i:ZnO et de ZnO:Al. Concernant la synthèse du ZnO:Al, l'influence du ratio [nombre de pulses de TMA]:[nombre de pulses de DEZ] (ratio T:D) et de l'ordre des pulses dans le cycle d'incorporation en Al (séquence) sont présentées. Par comparaison des propriétés des films et des mécanismes de croissance suivis avec la QCM, nous avons pu montrer que la séquence DEZ/TMA/H₂O (un pulse de DEZ précède un pulse de TMA) permet de réduire l'adsorption en TMA. Cela a pour effet d'améliorer la distribution du dopant Al dans le film de ZnO, et par conséquence de diminuer la résistivité. Cette étude originale souligne ainsi l'influence de l'ordre

des pulses lors du cycle d'incorporation d'un élément dopant sur la croissance et les propriétés des films synthétisés.

Les trois matériaux sulfurés (In_2S_3 , Cu_xS , CIS) ont respectivement été synthétisés dans le réacteur pré-industriel Beneq TFS-200 et le réacteur de laboratoire ASM F-120. Pour l' In_2S_3 et le Cu_xS , d'un réacteur à l'autre, les croissances par cycle sont similaires mais leurs programmes de dépôt se révèlent très différents : cycles courts dans le réacteur ASM F-120 vs longs dans le réacteur Beneq TFS-200. Cela montre que l'optimisation d'un programme de dépôt dépend de l'architecture du réacteur (configuration, taille de la chambre, longueur des lignes de gaz). Le mode de transport des précurseurs fait notamment partie des paramètres critiques à étudier. Plusieurs modes de transport ont justement été testés pour acheminer les précurseurs solides : $\text{In}(\text{acac})_3$ et $\text{Cu}(\text{acac})_2$ de leurs sources, à la chambre du réacteur Beneq TFS-200. Nous avons montré qu'il influence la quantité de précurseur transporté. De plus, le choix du mode de transport optimal semble propre à chaque précurseur. L'utilisation de la QCM a ensuite permis de mettre en évidence les phénomènes d'adsorption et de désorption lors d'un dépôt ALD, ce qui peut aider à l'optimisation des temps des cycle. Par exemple, lors du dépôt d' In_2S_3 , nous observons une adsorption très rapide lors du pulse du $\text{In}(\text{acac})_3$, confirmant qu'un temps de pulse court suffit (0,5 s). Dans le cas du Cu_xS , on observe au contraire une variation lente de l'épaisseur lors du pulse du $\text{Cu}(\text{acac})_2$, confirmant la nécessité d'un temps de pulse long. La combinaison des cycles ALD de ces deux matériaux binaires au sein d'un supercycle a finalement été utilisée pour la synthèse du CIS.

Le dépôt du CIS a été un des enjeux principal de cette thèse car il constitue l'absorbeur de nos cellules "tout-ALD". Sa synthèse, comme celles plus général des matériaux multinaires sulfurés en ALD, est complexe car des mécanismes d'échange entre un des précurseurs et le film sulfuré ont souvent lieu. Dans le réacteur ASM F-120, un film relativement homogène de CIS a pu être synthétisé après optimisation des programmes de dépôt (In_2S_3 , Cu_xS et CIS). Dans le réacteur Beneq TFS-200, un film mixte du type $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CIS}/\text{In}_2\text{S}_3$ est obtenu. La QCM a permis de mettre en évidence un mécanisme d'échange cationique entre le Cu du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et l'In du film d' In_2S_3 . Cela explique pourquoi le film, en entrée des gaz, ne contient plus d'In. Ce mécanisme d'échange intervient aussi probablement dans le réacteur ASM F-120 mais l'utilisation de conditions de dépôt adéquates permet tout de même l'obtention d'une couche homogène. Dans le réacteur Beneq TFS-200, la variation de paramètres comme le ratio [nombre de cycles d' In_2S_3 :nombre de cycles de Cu_xS] et la température de dépôt a cependant, seulement influencé la position de l'interface dans la chambre de réaction. Celle-ci se déplace vers l'entrée ou vers l'évacuation des gaz. L'étude des mécanismes réactionnels dans le système Cu-In-S avec la QCM montre que le mécanisme d'échange dépend de l'épaisseur de l' In_2S_3 . L'augmentation de cette épaisseur semble pouvoir inhiber la réaction chimique de surface avec le $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Cela semble s'expliquer par un changement de morphologie de surface (amorphe vs cristalline). Le contrôle de l'épaisseur de l' In_2S_3 déposée entre chaque pulse de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ pourrait alors constituer une solution pour la réalisation de couches de CIS homogènes dans le réacteur Beneq TFS-200.

Études cellules

La combinaison du ZnO:Al avec l'i:ZnO plus résistif forme la couche fenêtre des cellules CIGS. Nos études ont montré que des cellules comportant cette bicouche déposée par ALD présentent des performances similaires à celles obtenues avec une couche fenêtre déposée par PVD ($\eta \approx 13\%$). De plus, le ZnO:Al synthétisé dans de bonnes conditions de dépôt et après optimisation (ratio T:D = 1:20) démontre une résistivité de $8,7 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ pour une épaisseur d'environ 400 nm. Cette valeur est proche des résistivités minimales rapportées pour un film de ZnO:Al déposé par ALD ($\approx 6 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) et cela démontre la bonne qualité de nos matériaux. En parallèle, nous avons montré que le dépôt de l'empilement i:ZnO/ZnO:Al dans le réacteur pré-industriel Beneq TFS-200 à l'avantage d'être très rapide (GPC = 2,08 Å/cycle, vitesse de dépôt = 400 nm/h). Cela le rend très compétitif par rapport au dépôt par PVD. En effet, en tenant compte du temps de préparation nécessaire (temps de chauffe et mise sous vide), la durée d'un dépôt de 400 nm par ALD est inférieure à celle du dépôt par PVD effectué dans notre laboratoire (1h30 contre 2h).

Cette couche fenêtre a ensuite été déposée sur une couche tampon d' In_2S_3 synthétisée par ALD afin de compléter la face-avant. La variation de l'épaisseur de la couche tampon en parallèle de la variation des conditions de dépôt de la couche fenêtre a permis une optimisation de cet empilement. Une cellule de rendement 11,3 %, composée d'un CIGS coévaporé de 2 μm d'épaisseur, a été obtenue avec une couche tampon d'épaisseur 10 et 27 nm, et avec une couche fenêtre i:ZnO/ZnO:Al déposée par ALD à 200 °C (vs 13 % pour les cellules constituées de CdS). Nous avons ainsi démontré qu'il est possible de synthétiser toute la face-avant des cellules CIGS dans le réacteur ALD Beneq TFS-200. En utilisant les programmes de dépôt optimisés, il serait alors possible de réaliser un dépôt de cette face-avant en $\approx 3\text{h}30$, sans avoir à extraire les cellules du réacteur entre le dépôt de chaque couche.

Enfin, cette face-avant a été déposée sur un CIS synthétisé dans le réacteur ASM F-120. De premiers résultats montrent la possibilité de synthétiser une cellule de type CIGS "tout-ALD" fonctionnelle, avec un comportement de type diode. Les faibles performances des cellules obtenues montrent que beaucoup de travaux restent à accomplir.

Perspectives

Comme souvent, une thèse est un projet ouvrant de nombreuses voies de recherche dont l'exploration peut être encore substantielle. Plusieurs d'entre elles nous semblent prometteuses à court et à moyen terme pour compléter ces travaux.

A moyen terme :

1. L'obtention d'un film homogène de CIS dans le réacteur Beneq TFS-200 permettrait de réaliser toutes les couches de l'absorbeur à la couche fenêtre dans le même réacteur. Cet objectif nous semble atteignable puisque nous avons pu montrer que dans certaines conditions de dépôt, l'interface composée des trois éléments (Cu, In, S) s'élargit. De plus, il est possible de tenter une approche différente, qui a déjà fait ses preuves dans le réacteur ASM F-120 [80]. Celle-ci

consisterait à réaliser un dépôt nanolaminaire, en alternant des couches relativement épaisses d' In_2S_3 et de Cu_xS .

2. La compréhension de l'influence de la configuration des réacteurs ALD sur la synthèse de matériaux complexes comme le CIS semble importante dans le cas de nos travaux. L'étude approfondie des phénomènes de transport des précurseurs : quantité évaporée et transportée, cinétique, distribution des gaz au sein de la chambre de réaction, pourrait constituer un travail de recherche original de modélisation.

A plus long terme :

1. La synthèse du quaternaire $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ par ALD pourrait être envisagée, à l'image des travaux de Thimsen et al. sur le dépôt du CZTS [131]. Elle a cependant pour pré-requis la maîtrise du dépôt des binaires dans le même réacteur ALD, ce qui n'est pas encore le cas aujourd'hui. Le dépôt du quaternaire sulfuré $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ serait envisageable, puisqu'il ne nécessite plus que le transfert du dépôt du Ga_xS du réacteur ASM F-120 vers le réacteur pré-industriel Beneq TFS-200. L'incorporation en Se est un plus grand défi. En effet, peu de précurseurs ALD réunissent à ce jour toutes les caractéristiques adéquates pour être utilisés en combinaison avec des précurseurs β -dicétonate. Ceux de la famille des alkyl-silyl de sélénium semblent les plus prometteurs mais réagissent principalement avec des précurseurs chlorés [356]. L'utilisation d'un recuit avec incorporation de Se peut être une solution alternative, comme elle a pu être prouvée au cours de cette thèse.
2. L'ALD est une technique de dépôt aux avantages indéniables pour réaliser des travaux d'ingénierie interfaciale. Le contrôle précis de l'épaisseur et de la composition des films pourrait être exploité pour optimiser la jonction absorbeur/couche tampon, en ajustant l'alignement de bandes ou les gradients de Ga et S à l'interface.
3. Les études consacrées à la synthèse de cellules solaires constituées d'un absorbeur ultrafin sont nombreuses. Certaines démontrent des rendements pouvant atteindre 20 % avec des couches de 200 nm d'épaisseur (GaAs) [357]. Le dépôt par ALD de matériaux d'une telle épaisseur est possible, malgré la faible vitesse de dépôt intrinsèque à cette technique, mais nécessite une optimisation poussée des temps de cycle. Cela conforte l'idée que le dépôt d'une cellule solaire "tout-ALD", incluant un absorbeur ultrafin, est réalisable. En outre, ce type de cellule possède généralement une architecture nanostructurée en face arrière couverte d'un matériau miroir permettant d'augmenter la réflexion à cette interface. L'ALD pourrait aussi avoir un rôle clé dans l'élaboration de cette couche grâce à la haute conformité de ses dépôts. Pour finir, nous pouvons mentionner que des pistes existent pour affiner davantage l'absorbeur. Certains démontrent, par exemple, la possibilité de maximiser l'absorption dans des structures plasmoniques constituées d'un semi-conducteur ultrafin en GaAs de 25 nm [358]. Pour déposer précisément cette épaisseur, l'ALD serait une des techniques les plus adaptées.

Annexe A

Outils analytiques

Techniques analytiques basées sur l'utilisation des rayons X

Les techniques analytiques basées sur l'utilisation des rayons X ont permis la détermination de l'épaisseur, de la densité, de la rugosité, de la structure cristallographique, de la composition chimique et de la taille des grains de nos échantillons en couches minces [20][359]. Au cours de cette thèse, ces analyses ont été conduites avec un équipement de diffraction Empyrean de PANalytical muni d'un détecteur PiXcel 3D et d'une anode de cuivre émettant des radiations caractéristiques de la raie $K\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Les mesures ont été réalisées avec un montage θ - θ (échantillon fixe) selon différents modes, succinctement présentés ci-dessous.

Diffraction des rayons X

Le mode de diffraction des rayons X fournit, entre autres, des informations sur la structure cristallographique, la composition chimique et la taille des grains (formule Debye-Scherrer) des couches minces étudiées. Les mesures ont été conduites suivant deux configurations différentes : Bragg-Brentano et en incidence rasante [20][359]. L'analyse des diffractogrammes a été effectuée avec le logiciel Highscore. Afin d'améliorer la précision sur la position des pics, leur largeur à mi-hauteur et leur "aire sous pic", les pics ont pu être ajustés individuellement avant l'indexation des diffractogrammes.

Configuration Bragg-Brentano

En configuration Bragg-Brentano (simplifiée par XRD), la normale à la surface de l'échantillon est la bissectrice de l'angle entre le faisceau incident (divergent) et le faisceau diffracté (focalisé) (voir Figure A.1). Avec cette géométrie de type θ - 2θ , les conditions de diffraction sont uniquement réalisées pour les plans cristallins parallèles à la surface de l'échantillon irradié. Les cristallites orientés selon d'autres directions ne sont donc pas détectés. Cette configuration est particulièrement adaptée pour les poudres et les films polycristallins relativement épais.

Configuration en incidence rasante, GIXRD

La diffraction des rayons X en incidence rasante (simplifiée par GIXRD pour *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*) permet d'analyser des couches minces ([1 ; 1000] nm). Cette mesure minimise le signal du substrat (habituellement intense) alors qu'elle maximise le signal de la couche mince (généralement très faible). Pour ce faire, l'angle du faisceau incident est faible et fixe (supérieur à l'angle critique de réflexion totale) alors que le bras du détecteur se déplace et balaye une grande plage angulaire, notée 2θ . Pour nos travaux, l'angle d'incidence était fixé dans l'intervalle [1 ; 3]° et le détecteur balayait généralement la plage $2\theta = [10 ; 90]^\circ$. Comparée à la configuration Bragg-Brentano, les faisceaux incident et diffracté sont ici parallèles, et la surface irradiée est plus grande. De plus, les plans diffractant par GIXRD sont orientés dans toutes les directions et ne sont pas seulement parallèles à la surface (voir Figure A.1). L'inconvénient est alors l'impossibilité d'étudier l'orientation préférentielle des cristallites ou de mesurer la distance moyenne entre les plans atomiques parallèles à la surface.

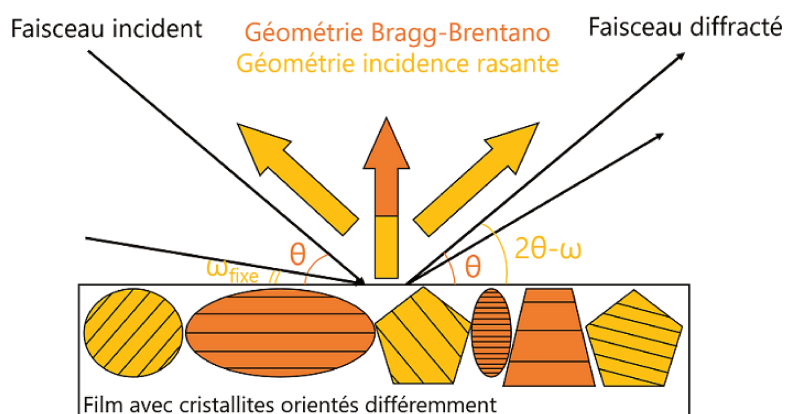


FIGURE A.1 – Schéma comparant les géométries Bragg-Brentano et en incidence rasante. En géométrie Bragg-Brentano, les plans cristallins diffractant sont parallèles à la surface alors qu'en incidence rasante, ils peuvent être orientés dans toutes les directions.

Formule de Debye-Scherrer

Les cristallites se trouvent au sein de grains comportant des défauts ponctuels. Ils les divisent et ainsi réduisent la longueur de cohérence de la structure. La formule de Debye-Scherrer s'appuie sur la largeur des pics de diffraction pour déterminer la taille des cristallites [360]. Cette dernière nous renseigne sur la qualité cristalline et la quantité de défauts dans les grains irradiés. Son équation est la suivante :

$$D = \frac{K\lambda}{\cos(\theta) \times (B - \Delta(B))} \quad (\text{A.1})$$

où D correspond à la taille moyenne d'un cristallite (ou domaine de cohérence), K au facteur de forme des cristallites (ou constante de Scherrer), λ à la longueur d'onde d'émission des rayons X (ici raie $K\alpha_1$ du Cu soit 1,540598 Å), 2θ la position du pic en radian (où θ est l'angle de Bragg), B la largeur à mi-hauteur du pic et

$\Delta(B)$ l'erreur angulaire de l'instrument, causant un élargissement de tous les pics (estimée par une mesure sur un échantillon de Si cristallin à $0,05^\circ$). Les calculs ont été effectués en faisant l'estimation de cristallites sphériques soit en choisissant $K = 0,9$.

XRR, réflectométrie des rayons X

Description

Le mode réflectométrie des rayons X (simplifiée par XRR pour *X-Ray Reflectivity*) permet de caractériser optiquement des couches ultraminces ($[5; 100]$ nm), planes et peu rugueuses en utilisant le phénomène de réflexion spéculaire. Pour ce faire, le faisceau de rayons X atteint le film étudié avec un angle d'incidence (ω) faible et balaye un intervalle angulaire proche de l'angle critique de réflexion totale ($[0; 2]^\circ$). La position du détecteur est, quant à elle, fixée. Pour ω proche de 0° , la réflexion est totale à l'interface air/échantillon et l'intensité mesurée est maximale. Lorsque ω augmente (et dépasse l'angle de réflexion totale), le faisceau pénètre dans l'échantillon et est en partie absorbé. La profondeur de pénétration augmente rapidement avec l'angle. Il y a alors une augmentation de l'absorption et la proportion du faisceau incident réfléchi de manière spéculaire diminue. Le signal acquis correspond donc à une variation de l'intensité du faisceau réfléchi en fonction de l'angle d'incidence. L'ajustement de ce signal via un logiciel (dans notre cas : *X'Pert Reflectivity* de PANalytical) permet la détermination de l'épaisseur et de la densité électronique, et donne un ordre de grandeur de la rugosité de couches minces aussi bien amorphes que cristallines.

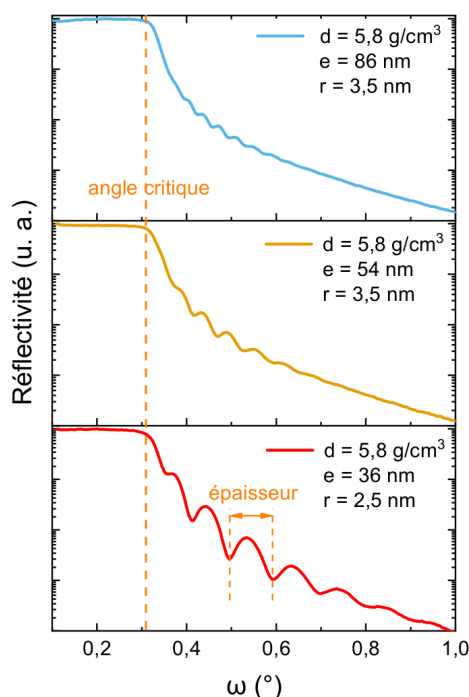


FIGURE A.2 – Courbes de réflectométrie de couches minces de ZnO pour trois épaisseurs différentes (bleu : 444 cycles ALD, jaune : 278 cycles ALD, rouge : 200 cycles ALD).

L'analyse d'un signal (voir Figure A.2) se fait concrètement comme suit :

-
1. La densité électronique de la couche dépend de la position de l'angle critique de réflexion spéculaire. Plus il sera élevé et plus la densité sera importante.
 2. L'épaisseur dépend de la période des oscillations. Quand la période diminue, cela signifie que l'épaisseur augmente. Le nombre d'oscillations est aussi un indicateur de l'épaisseur du film.
 3. La rugosité dépend de l'atténuation du signal. Quand l'atténuation est rapide, cela signifie que la rugosité est élevée.

Les épaisseurs présentées dans cette thèse ont majoritairement été déterminées par XRR car cette mesure est rapide, fiable, précise et l'appareil était disponible. L'incertitude donnée pour les mesures correspond à l'erreur du logiciel généralement admise à 0,5 nm.

Fluorescence des rayons X

Le phénomène de fluorescence X (simplifiée par XRF pour *X-Ray Fluorescence*) a été mis à profit pour étudier qualitativement la distribution chimique dans des couches minces composées des éléments Cu et In. Les mesures ont été réalisées avec un instrument Fischerscope X-ray XDV-SDD. Des essais métrologiques ont démontré la faible variation des mesures lorsqu'un collimateur de 3 mm est utilisé et un temps d'acquisition de 1 min choisi (coefficient de variation sur la valeur absolue de concentration en Cu et In = [0 ; 2] %). Pour des mesures plus rapides mais moins précises, un temps d'acquisition de 30 secondes était préféré (coefficient de variation sur la valeur absolue de concentration en Cu et In = [3 ; 10] %). Cet outil a seulement été utilisé pour des mesures qualitatives (présence ou non d'un élément, distribution approximative).

Microscopie et microanalyse dispersive en énergie (EDS pour *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*)

MEB, Microscope Electronique à Balayage

Les images MEB ont été prises avec un microscope ZEISS MERLIN VP Compact à effet de champ (FESEM pour *Field Effect Scanning Electron Microscope*). Les clichés ont été majoritairement effectués avec une tension d'accélération de 15 kV et une distance de travail comprise dans l'intervalle [3,5 ; 4,5] mm sur des échantillons plans ou en tranche. Sauf mention contraire, les images MEB sont obtenues par détection des électrons rétrodiffusés (BSE). La composition chimique a été étudiée par EDS (détecteur Bruker Xflash 6130), avec une tension d'accélération de 15 kV, pour des films déposés sur du Si (100), positionnés avec une distance de travail d'environ 10,5 mm et métallisés avec une fine couche de C. La méthode $\Phi(\rho, Z)$ a permis la détermination de la concentration des éléments étudiés en comparant les k-ratios avec ceux obtenus lors des mesures de témoins de composition connue. La réalisation d'une cartographie chimique a nécessité l'utilisation de deux détecteurs, fixés à 2-3 cm de l'échantillon.

MET, Microscope Électronique à Transmission

Des images en mode MET et MEBT ont été réalisées sur un microscope FEI Titan Themis 200 par Gilles Patriarche du C2N¹ [361]. Elles ont permis l'étude de la morphologie et de la structure de films de ZnO:Al (voir Chapitre 2). Les lames minces ont été préparées par découpe par faisceaux d'ions Ga (FIB) par David Troadec de l'IEMN². Leur axe de zone a été aligné suivant la direction h110i des substrats en silicium. Les paramètres de fonctionnement du microscope ont été les suivants :

- Tension d'accélération de 200 kV.
- Courant de 85 pA.
- Aberration géométrique corrigée (en mode MEBT) permettant une résolution spatiale de 0,1 nm.

Le microscope était équipé d'une caméra CETA 16M pour l'imagerie MET et aussi d'un système SuperX comportant 4 détecteurs pour l'analyse EDS (limite de détection de 0,1 at. % pour les éléments comme Si et Zn). Ces détecteurs étaient positionnés avec un angle solide de 0,8 sr. Par souci de simplification, l'expression employée : "MET-EDS", signifie que la sonde EDS est couplée à un MET. La précision absolue des mesures EDS est généralement de ± 1 at. %, surtout pour les éléments de faible numéro atomique ($Z < Z(\text{Al})$). Pour les éléments plus lourds ($Z > Z(\text{Al})$, comme Si et Zn), la précision absolue est inférieure ($\leq |\pm 1|$ at. %) d'après de précédents travaux effectués avec le même instrument [362][363]. La précision relative sur la composition de chaque élément peut être considérée comme bien meilleure, surtout dans le cas de nos mesures, pour lesquelles nos échantillons étaient préparés et analysés par MEBT-EDS (EDS couplé à un MEBT) dans des conditions identiques. De plus, le coefficient d'absorption massique a été corrigé en tenant compte de l'épaisseur de la lame FIB et de la densité du matériau, afin de quantifier précisément la teneur en éléments légers. Ainsi, nous jugeons adéquat de donner des valeurs avec une incertitude de 0,1 at. % pour comparer nos échantillons.

Méthodes de mesures électriques

Au cours de cette thèse, la méthode de mesure "quatre pointes" a été systématiquement employée pour analyser la résistivité électrique de nos couches minces. La méthode par effet Hall permet une analyse plus complète mais est plus contraignante alors elle n'a été utilisée que sur une quantité restreinte d'échantillons.

Mesure quatre pointes

La méthode "quatre pointes" permet une mesure locale, par contact, de la résistance carrée en surface d'une couche mince [364]. Elle fournit une valeur de résistance correspondant au chemin le moins résistif entre les électrodes de la zone définie par les quatre pointes. Ainsi, pour une mesure sur un empilement, seule la

1. Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies, Route de Nozay, 91460 Marcoussis, France

2. Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie, Cité Scientifique, Avenue Henri Poincaré, CS 60069, 59 652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

couche conductrice du dessus sera caractérisée. La connaissance de l'épaisseur de la couche permet de calculer sa résistivité via la formule :

$$R_{sq} = \frac{\rho_m}{e} \quad (\text{A.2})$$

L'instrument Pro4 de Microworld couplé à un moniteur Keithlet 2400 a été utilisé pour la réalisation de ces mesures. Elles ont été effectuées en cinq points distincts de chaque film, afin de s'assurer de l'homogénéité des propriétés électriques (film déposé sur substrat en verre boro). L'erreur relative sur les mesures vaut 2,3 % (calculée à partir de 6 mesures au même point).

Mesure par effet Hall

La mesure par effet Hall donne accès à la concentration en porteurs libres, à la mobilité et à la résistivité de couches conductrices et homogènes d'épaisseur connue. Ces critères ne sont pas remplis par toutes les couches étudiées dans cette thèse, ainsi cette mesure a principalement été utilisée pour les films de ZnO:Al. Les propriétés électriques ont été déterminées avec l'instrument Ecopia HMS-3000 de Microworld, par la méthode van-der-Pauw [365], à température ambiante et dans un champ magnétique de 0,55 T. Les valeurs indiquées dans la thèse sont une moyenne de cinq mesures par échantillon.

Spectroscopie UV-vis-NIR

Les mesures de transmittance et réflectance présentées dans cette thèse ont été conduites avec un spectrophotomètre Lambda 900 de PerkinElmer. Cet appareil est équipé de deux sources lumineuses s'activant successivement et balayant chacune une partie du spectre : une lampe au deutérium émettant dans l'UV et le visible (jusqu'à 800 nm) et une lampe possédant un filament en tungsten émettant dans le visible et le proche infrarouge (NIR). Leur utilisation a permis d'étudier une plage spectrale s'étendant de 250 nm à 2500 nm. Ce spectrophotomètre est équipé d'une sphère intégrante recouverte de spectralon, un matériau hautement réfléchissant, permettant de mesurer l'intensité des faisceaux lumineux rentrant dans la sphère et ayant dévié de leur direction initiale. Sauf cas particulier, les courbes de transmittance et de réflectance totale (spéculaire et diffuse) sont présentées dans leur forme brute, c'est-à-dire qu'elles caractérisent une bicouche constituée de la couche mince dont il est question, déposée sur un substrat de verre boro, et non pas le film seul. Les courbes de réflectance ont été corrigées, en soustrayant la réflexion résiduelle à vide des valeurs mesurées.

Les courbes de transmittance illustrent l'aptitude d'un matériau à transmettre la lumière dans une région spectrale donnée. Elles permettent une mise en évidence de phénomènes de transitions électroniques liés à un fort taux de dopage, notamment dans le cas d'oxydes conducteurs transparents (OTC) dégénérés. L'effet Burstein-Moss est un phénomène caractéristique des transitions interbandes dans les semiconducteurs dégénérés, contenant une forte concentration en éléments dopants de type n [234]. Une dégénérescence de la bande de conduction, c'est-à-dire un déplacement du niveau de Fermi vers un état énergétique proche ou supérieur aux

premiers niveaux d'énergie de la bande de conduction, peut être observée lorsque la densité en porteurs libres dépassent une certaine valeur. Cela signifie que les états sous ce niveau sont remplis. En conséquence les transferts d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction demandent plus d'énergie qu'en l'absence de dopage, ce qui conduit à un élargissement apparent du gap (ΔE_{BM}). Cet effet est notamment visible lorsqu'on varie le taux de dopage dans un OTC comme le ZnO:Al (voir Figure 2.14). Il prédit une relation proportionnelle entre ΔE_{BM} et $N^{2/3}$, soit :

$$\Delta E_{BM} = \frac{h^2}{8m_{vc}^*} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{2/3} \quad (\text{A.3})$$

où h est la constante de Planck, N est la concentration en porteurs libres et m_{vc}^* est la masse effective combinée des deux bandes.

Le modèle de Drude met en évidence les phénomènes optiques liés aux transitions intrabandes, déplacements des porteurs de charge au sein d'une bande partiellement remplie [61]. Il explique le rôle de la concentration en porteurs libres et de la mobilité des porteurs sur les performances optiques des OTC dans l'infrarouge. Dans les semiconducteurs dopés, les porteurs de charge libres absorbent une onde incidente lorsque sa fréquence est proche d'une valeur appelée la fréquence plasma (ω_p), et utilisent cette énergie pour réaliser des transitions intrabandes. La fréquence plasma constitue la limite entre la région de haute transparence d'un OTC et la région de haute réflectivité. Elle est reliée à la concentration en porteurs libres par la formule suivante :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m_e^*}} \quad (\text{A.4})$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_∞ est la permittivité à haute fréquence et m_e^* la masse effective des électrons. Ce phénomène est notamment caractérisé par une diminution de la transmittance dans le proche infrarouge lorsqu'on augmente le taux de dopage dans un OTC comme le ZnO:Al (voir Figure 2.14).

En exploitant les mesures de transmittance et réflectance, il est possible de déterminer le coefficient d'absorption d'un film. Le calcul se base sur la loi de Beer-Lambert qui relie l'atténuation d'un faisceau de lumière aux propriétés et à l'épaisseur du milieu qu'il traverse. On considère ainsi un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ (nm) traversant un milieu transparent ($T \neq 0$). L'intensité transmise ($I_T(\lambda, x)$) à travers le milieu est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I_T(\lambda, x) = I_0(\lambda) \times \exp(-\alpha x) \quad (\text{A.5})$$

où I_0 est l'intensité du faisceau incident de direction normale au milieu, α le coefficient d'absorption du milieu (cm^{-1}) et x la distance parcourue par la lumière dans le milieu ou l'épaisseur du milieu (cm). L'expression du coefficient d'absorption s'en déduit et s'écrit comme suit :

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{x} \ln \frac{I_T(\lambda, x)}{I_0(\lambda)} \quad (\text{A.6})$$

Expérimentalement, nous avons étudié des couches minces de matériau déposées sur un substrat de verre boro qui est transparent dans l'intervalle spectral considéré.

Le schéma A.3 représente notre système avec e l'épaisseur du film étudié, T_e et R_e la transmittance et la réflectance du film, T_v et R_v la transmittance et la réflectance du substrat (généralement un verre boro de 3 mm d'épaisseur). L'intensité transmise I_T mesurée dans la sphère du spectrophotomètre est d'après le schéma A.3 égale à $I_0 T_e T_v$. L'intensité réfléchie I_R mesurée dans la sphère du spectrophotomètre égale ($I_0 R_e + I_0 R_v T_e^2$).

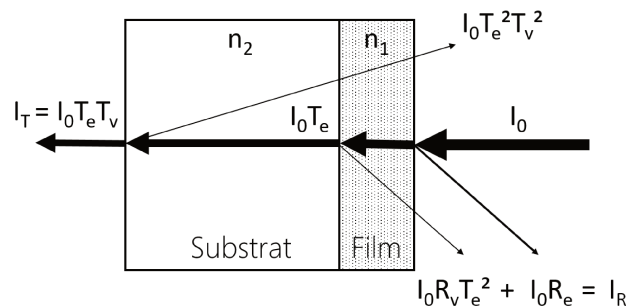


FIGURE A.3 – Schéma illustrant le système étudié lors des mesures spectroscopiques.

A partir de ces données, on peut réécrire l'expression du coefficient d'absorption en prenant en compte les conditions expérimentales et en considérant $0 \leq T, R \leq 100$:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{e} \ln \frac{T_e}{1 - R_e} = -\frac{1}{e} \ln \frac{\frac{T_{mes}}{T_v}}{100 - R_{mes} - \frac{T_{mes}^2 \times R_v}{T_v^2}} \quad (A.7)$$

avec T_{mes} et R_{mes} la transmittance et la réflectance mesurées par le spectrophotomètre. Dans cette équation, on ne fait pas apparaître les termes de réflexions multiples (comme le terme $I_0 T_e^2 T_v^2$), calculés comme étant négligeables.

La valeur de gap (E_g) d'un matériau peut être déduite à partir de son coefficient d'absorption par la relation suivante :

$$\alpha(h\nu) = A(E - E_g)^r \quad (A.8)$$

où $h\nu$ est l'énergie du photon incident, A une constante et l'exposant r dépend de la nature de la transition électronique impliquée : $r = 0,5$ si la transition électronique est directe, $r = 2$ si la transition électronique est indirecte [233]. Cette expression est valide et précise dans le cas de matériaux fortement cristallins. Pour les matériaux amorphes ou les couches minces faiblement cristallisées que nous étudions, d'autres relations sont proposées [366], comme celle développée par Tauc [235][367]. Celle-ci permet d'extrapoler la valeur du gap au croisement entre l'axe des abscisses ($f(h\nu) = 0$) et une régression linéaire ajustée à la courbe $(\alpha \times h\nu)^r$. L'incertitude sur la détermination graphique est considérée égale à $\pm 0,05$ eV.

Profilométrie

Pour les couches minces synthétisées par ALD, d'épaisseur estimée supérieure à 100 nm, nous avons eu recours à la profilométrie en utilisant l'appareil Veeco

Dektak 6M. Cette technique est indirectement destructive car elle nécessite de graver une partie du film. La solution chimique de gravure dépend du matériau déposé (acide chlorhydrique 37 % pour les oxydes, acide nitrique 65 % pour les sulfures). Généralement, 4-5 mesures ont été effectuées par échantillon comme indiquées sur la Figure A.4. L'incertitude relative de l'épaisseur a été calculée égale à 1 % (répétition de cinq mesures au même endroit pour un de nos échantillons).

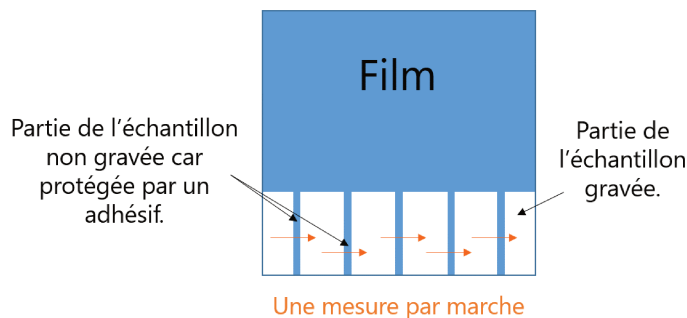


FIGURE A.4 – Dessin illustrant un film gravé partiellement, avec une formation de marches pour réaliser des mesures avec le profilomètre.

Substrats

Dans le cadre de cette thèse, plusieurs substrats ont été employés selon l'équipement ALD utilisé et les caractérisations visées. Le substrat appelé "verre boro" dans ce manuscrit correspond à du verre borosilicate (SCHOTT Borofloat 33), d'épaisseur $3,3 \pm 0,2$ mm et de densité $2,23$ g/cm³. Le substrat appelé "Mo" correspond à un empilement entre du verre sodocalcique sur lequel a été déposée une couche mince de molybdène (≈ 800 μ m d'épaisseur). Le substrat appelé "Si" correspond à un morceau de wafer en silicium (<100>) dopé n (phosphore) d'épaisseur 525 ± 25 μ m et de densité $2,33$ g/cm³. Sa face supérieure est polie et naturellement couverte d'un oxyde de silicium. Chaque substrat utilisé au cours de ces travaux de thèse a fait l'objet d'un nettoyage au préalable, sauf exceptions précisées. Le nettoyage des substrats Mo a été démontré comme étant facultatif pour le dépôt de ZnO. Les procédés de nettoyage ont été les suivants :

1. Substrat boro de taille inférieure à $10,5$ cm \times $10,5$ cm (2×2 , 3×3 ou 5×5) :
 - Plongé dans un bain d'acétone sous ultrasons pendant 5 min
 - Plongé dans un bain d'éthanol ou iso-propanol sous ultrasons pendant 5 min
 - Séché à l'azote ou l'argon
2. Substrat boro de taille $10,5$ cm \times $10,5$ cm :
 - Nettoyé à l'eau de ville et au liquide vaisselle
 - Rincé abondamment à l'eau déionisée ($\rho = 18$ M Ω .cm)
 - Séché à l'azote ou l'argon
3. Substrat Si :

- Plongé dans une solution de RBS pendant 5 à 10 minutes
- Rincé abondamment à l'eau déionisée ($\rho = 18 \text{ M}\Omega.\text{cm}$)
- Séché à l'azote ou l'argon

4. Substrat Mo :

- Plongé dans une solution de RBS pendant 5 à 10 minutes
- Rincé abondamment à l'eau déionisée ($\rho = 18 \text{ M}\Omega.\text{cm}$)
- Séché à l'azote ou l'argon

La "solution de RBS" consiste en une dilution du détergent commercial "RBS 35 Concentrate" (RBS est l'acronyme de l'entreprise chimique R. Borghgraef S.A.) à 2 % dans de l'eau.

Placés dans le réacteur Beneq TFS-200, un temps de chauffe minimum de 15 minutes était respecté avant de démarrer un dépôt afin d'homogénéiser la température en surface du ou des substrats.

Fabrication des cellules photovoltaïques

L'empilement des cellules solaires utilisées comme références est le suivant : verre sodocalcique/Mo/Cu(In,Ga)Se₂/CdS/i:ZnO/ZnO:Al.

Certaines couches ont été remplacées par un film synthétisé par ALD au cours de cette thèse. Lorsque c'était le cas, les autres matériaux de l'empilement ont été déposés de manière standard. Le Tableau A.1 présente les méthodes de dépôt et les propriétés de chacune des couches. Après réalisation de l'empilement complet,

TABLE A.1 – Méthode de fabrication et caractéristiques principales des couches de l'empilement des cellules solaires standards. "Ep." est l'abréviation d'épaisseur. "Carac." est l'abréviation de caractéristique(s).

Couche	Méthode	Ressources	Ep.	Carac.
Mo	Pulvérisation cathodique (DC)	Mo (99,95 %)	800 ± 50 nm	$R = 0,17 \Omega/\text{sq}$
CIGS	Co-évaporation	Cu, In, Ga, Se	$2 \mu\text{m}$	$\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) = 0,3$
CdS	Bain chimique, réalisé sur CIGS décapé dans une solution de KCN	thiourée : SC(NH ₂) ₂ ; acétate de cadmium : Cd(CH ₃ COO) ₂ ; ammoniacque : NH ₄ OH	50 ± 5 nm	gap = 2,4 eV
i:ZnO	Pulvérisation cathodique (RF)	ZnO	50 nm	$\rho > 10^3 \Omega.\text{cm}$
ZnO:Al	Pulvérisation cathodique (RF)	ZnO:Al (2 %)	370 nm	$R = [25;30] \Omega/\text{sq}$

une gravure mécanique (jusqu'au Mo) est effectuée. Elle permet d'isoler des cellules carrées de $0,1 \text{ cm}^2$ qui sont ensuite caractérisées par création d'un contact électrique entre le molybdène et la face-avant. Pour un échantillon de $2,5 \text{ cm} \times 1,25 \text{ cm}$, douze cellules sont généralement formées.

Caractérisations des dispositifs photovoltaïques

Les cellules synthétisées ont été caractérisées, à température ambiante, par des mesures courant-tension ($J(V)$) sous illumination et dans l'obscurité. Celles-ci ont été conduites avec un simulateur solaire AAA Oriel Sol3A de 6" de Newport, équipé d'une lampe à xénon. Le simulateur est calibré à partir d'une cellule de référence à base de silicium et fournit une illumination AM 1,5G (1000 W/m^2). Les courbes $J(V)$ obtenues dans l'obscurité ont pu être ajustées par le logiciel « zweidiodenmodell » [22].

Dans cette thèse, les paramètres cellules peuvent être donnés sous la forme de boîtes à moustaches dont la largeur représente l'écart entre le premier et le troisième quartile de l'ensemble des valeurs prises en compte. La ligne horizontale coupant la boîte représente la médiane tandis que le petit carré représente la valeur moyenne. La longueur des segments est fixée pour indiquer les extrema. Les cellules défectueuses dont les paramètres sont égales à des valeurs aberrantes n'ont pas été prises en compte pour la représentation statistique des données.

L'efficacité quantique externe (EQE) a été mesurée pour les cellules présentant les meilleurs rendements de conversion, avec l'instrument Oriel IQE 200 de Newport.

Annexe B

Homogénéité du ZnO:Al

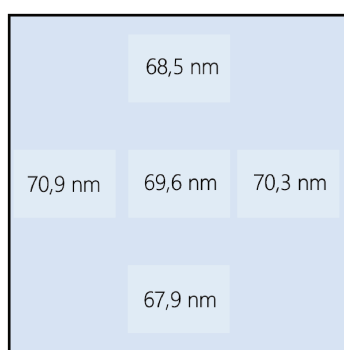


FIGURE B.1 – Mesures XRR de l'épaisseur, en cinq zones d'un film de ZnO:Al (séquence n1, T:D ratio = 1:10), déposé à $T_{dep} = 160$ °C sur un substrat de verre boro de taille $10,5 \times 10,5$ cm. La différence relative entre les extrema vaut 4 %.

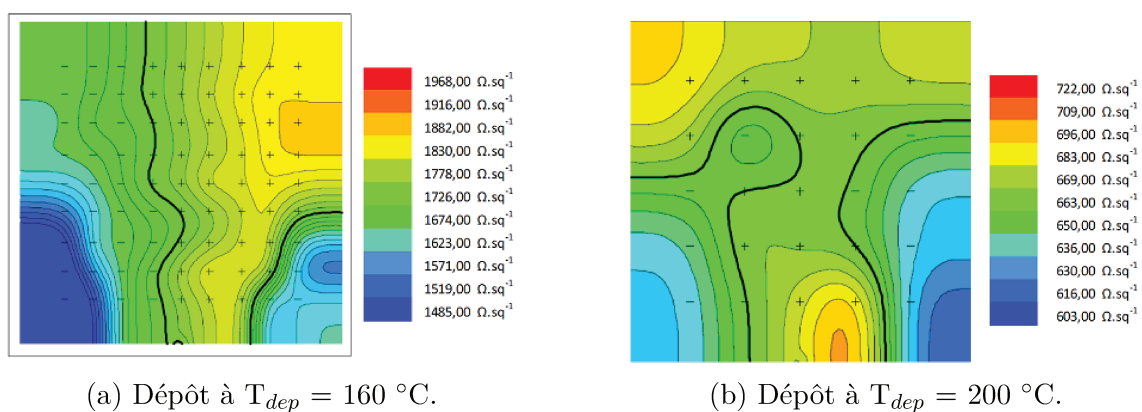


FIGURE B.2 – Cartographie de la résistance carrée mesurée sur des films de ZnO:Al (séquence n1, T:D ratio = 1:10, 70 nm), déposés sur substrat de verre boro de taille $10,5 \times 10,5$ cm.

Annexe C

Synthèse du sulfure d'indium (In_2S_3) dans le réacteur ASM F-120

Introduction

Cette annexe présente les travaux du dépôt de l' In_2S_3 dans le réacteur ASM F-120. Ils avaient pour principal objectif l'optimisation d'un cycle ALD devant permettre le dépôt ultérieur du CuInS_2 dans ce réacteur (voir Chapitre 4).

Conditions expérimentales

Le Tableau C.1 présente les paramètres fixes des conditions expérimentales du dépôt de l' In_2S_3 dans le réacteur ASM F-120. Le cycle ALD a été optimisé à $T_{dep} = 150$ °C.

TABLE C.1 – Conditions expérimentales pour le dépôt ALD de l' In_2S_3 .

Réacteur	ASM F-120
Substrats utilisés	Verre borosilicate (boro) 1 ou 3 mm 5 cm × 5 cm
Précurseurs	$\text{In}(\text{acac})_3$ (T_{source}) et H_2S (T_{amb})
T_{source} (°C)	120
Mode de transport $\text{In}(\text{acac})_3$	Flux assisté
Masse $\text{In}(\text{acac})_3$ (g)	[0,2 ; 0,3]
Séquence ALD	$\text{In}(\text{acac})_3/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$
T_{dep} (°C)	150

D'après les études précédentes menées avec le réacteur ASM F-120 [12][166][265][151], l' $\text{In}(\text{acac})_3$ peut être acheminé jusqu'à la chambre de réaction en étant positionné dans une nacelle placée dans une des lignes d'arrivée du gaz porteur (voir Partie 1.5.2), et en étant chauffé à [110 ; 135] °C. Le transport est ainsi assisté par un flux d'azote comme indiqué sur la Figure 1.22. Pour notre étude, nous avons conservé ce mode de transport et choisi $T_{source} = 120$ °C, à laquelle la pression de

vapeur saturante de l'In(acac)₃ est égale à 1,59 mbar (= 1,19 Torr) (voir Figure 1.16). Une masse comprise entre 200 et 300 mg d'In(acac)₃ était placée initialement dans la nacelle avant sa mise en chauffe.

Synthèse et optimisation du programme

Comme discuté dans le chapitre 3, le dépôt d'In₂S₃ avec le réacteur ASM F-120 a déjà fait l'objet de plusieurs études au laboratoire de l'IRDEP. Dans le cadre de cette thèse, une optimisation du programme a cependant été nécessaire afin de synthétiser le ternaire CuInS₂ à une $T_{dep} = 150$ °C. En effet, dans notre cas, le programme précédemment optimisé par Donsanti [166] (In(acac)₃/N₂/H₂S/N₂ = 0,3/0,5/0,3/0,5 s) générait un dépôt d'un film inhomogène. Des modifications dans les conditions d'utilisation du réacteur et sa pompe, comme la pression minimale atteinte sous vide ou l'encrassement du système [368], peuvent être la cause de la non-uniformité des dépôts. Pour notre courte étude, l'homogénéité du dépôt était recherchée sur des substrats boro de taille 5 cm × 5 cm. Nous avons défini un film comme étant homogène s'il respecte l'inégalité suivante :

$$\frac{Epaisseur(Bas) - Epaisseur(Haut)}{Epaisseur(Milieu)} < 0,10 \quad (C.1)$$

Le dépôt d'un film homogène, de croissance par cycle la plus élevée (0,22 Å/cycle) a été obtenu avec le programme In(acac)₃/N₂/H₂S/N₂ = 1/2/0,5/0,8 s (voir Tableau C.2). Celui-ci servira pour la synthèse du ternaire CuInS₂ (voir Chapitre 4).

TABLE C.2 – Optimisation des temps de synthèse de l'In₂S₃ dans le réacteur ASM F-120. "Nb cycle" correspond au nombre de cycles. "Bas", "Milieu" et "Haut" correspondent aux positions des mesures de l'épaisseur par XRR sur les substrats boro de taille 5 cm x 5 cm. La valeur du GPC est donnée par rapport à la valeur d'épaisseur mesurée au centre du substrat.

Séquence	In(acac) ₃ /N ₂ /H ₂ S/N ₂			
t(In(acac) ₃ /N ₂) (s)	0,3/0,5	0,5/0,8	1/2	1/2
t(H ₂ S/N ₂) (s)	0,3/0,5	0,3/0,5	0,3/0,5	0,5/0,8
Nb cycle	2000	2000	1000	1000
Bas (nm)	35,1	47	17,4	22,9
Centre (nm)	31,8	40,7	16,6	21,8
Haut (nm)	28	34,3	15,7	20,9
Homogène ?	Non	Non	Non	Oui
GPC (Å/cycle)	0,16	0,20	0,17	0,22

Conclusion

Dans le réacteur ASM F-120, pour $T_{source} = 120$ °C et pour $T_{dep} = 150$ °C, le programme de synthèse In(acac)₃/N₂/H₂S/N₂ = 1/2/0,5/0,8 s permet l'obtention

d'un film homogène avec un GPC de $0,22 \text{ \AA}/\text{cycle}$. Ce programme sera utilisé pour le dépôt du CuInS_2 dans ce même réacteur.

Annexe D

Synthèse du sulfure de zinc (ZnS)

Introduction

Les résultats de la synthèse par ALD du sulfure de zinc (ZnS) dans le réacteur Beneq TFS-200 sont présentés ici. L'objectif de ces travaux était le transfert du programme ALD du ZnS dans ce nouveau réacteur. Ils ont aussi permis de vérifier le bon fonctionnement de l'armoire à gaz contenant la bouteille d'H₂S et du système sécurisé de transport des gaz vers le réacteur.

D'un point de vue applicatif, le ZnS peut être utilisé en substitution du CdS comme couche tampon dans un empilement de cellule de type CIGS. Son dépôt par bain chimique donne un matériau qui s'apparente plus à du Zn(O,S,OH) et permet d'obtenir de très bonnes cellules [51]. Solar Frontier produit d'ailleurs des cellules sans cadmium à partir de cette couche tampon, de rendement égal à 22,9 % [8]. Lorsqu'il est synthétisé par ALD, le ZnS pur de très faible épaisseur (100 cycles) permet d'obtenir des cellules ayant un comportement de type diode, de rendement maximal 11,4 % (*versus* 13 % pour une couche tampon de CdS) [144] mais les performances cellules sont inférieures au ZnS déposé par bain chimique. Cependant, la combinaison du ZnS et du ZnO dans un supercycle ALD permet d'élaborer du Zn(O,S) [11][369]. Les cellules constituées de cette couche tampon déposée par ALD ont des efficacités proches de celles constituées de CdS ou de Zn(O,S,OH) déposé par bain chimique [65][31].

Conditions expérimentales

Le Tableau D.1 présente les conditions expérimentales du dépôt du ZnS. Il a été conduit dans le réacteur Beneq TFS-200 avec les précurseurs diéthylzinc (DEZ) et le dihydrogène de soufre (H₂S) à T_{amb} . L'optimisation des temps de pulse et purge de l'H₂S a été réalisé à $T_{dep} = 120$ °C et avec 400 cycles ALD. Les temps de pulse/purge du DEZ ont été choisis similaires à ceux du programme du ZnO ($t_{pulse} = 0,1$ s et $t_{purge} = 0,7$ s). Pour déterminer la fenêtre ALD, la température a été variée de 90 à 240 °C. La dépendance de l'épaisseur du film déposé avec le nombre de cycles a aussi été déterminée en réalisant des dépôts de 100 cycles à 2000 cycles, à $T_{dep} = 120$ °C.

TABLE D.1 – Conditions expérimentales pour le dépôt ALD du ZnS.

Réacteur	Beneq TFS-200
Précurseurs	DEZ (T_{amb}) et H_2S (T_{amb})
Substrats utilisés	Verre borosilicate 3 mm
Cycle ALD	$H_2S/N_2/DEZ/N_2$: $x/y/0,1/0,7$ s
Variation $x(s)$ pour $y = 0,7$ ou 1 s	{0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,7}
Variation $y(s)$ pour $x = 0,2$ s	{0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 ; 1,4}
Nombre de cycles	{100 ; 200 ; 400 ; 1000 ; 2000}
Température de dépôt	{90 ; 120 ; 150 ; 180 ; 210 ; 240} °C

Optimisation programme de synthèse

La Figure D.1(a) montre une croissance par cycle (GPC) inchangée, à $1,6 \text{ \AA}/\text{cycle}$, pour un temps de pulse de l' H_2S variant entre 0,2 et 0,7 s. Un temps de pulse de 0,2 s suffit alors pour saturer la surface du dépôt. En revanche, un temps de pulse de 0,1 s semble trop court pour permettre la saturation de la chambre en H_2S car aucun dépôt n'est visible.

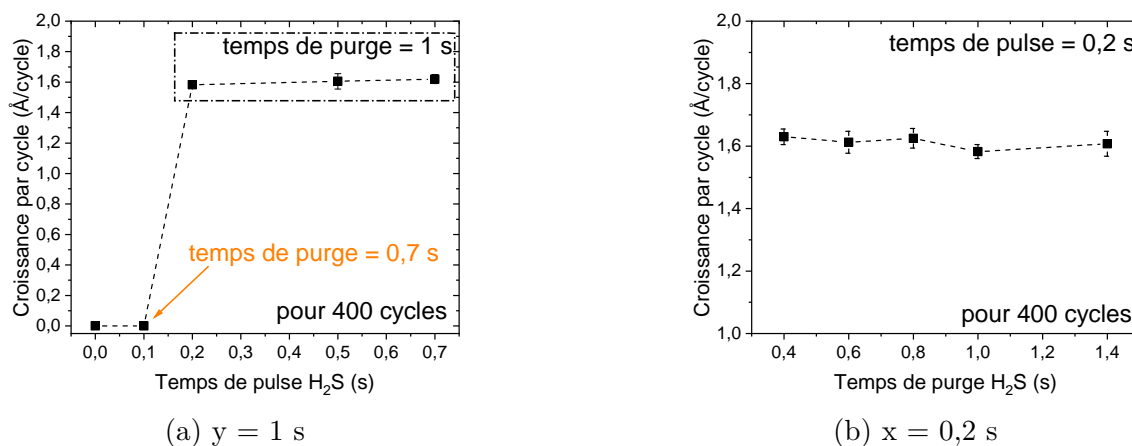


FIGURE D.1 – Optimisation du programme de dépôt du ZnS : $H_2S/N_2/DEZ/N_2$: $x/y/0,1/0,7$ s en faisant varier respectivement x et y , pour $T_{dep} = 120 \text{ °C}$ et 400 cycles de dépôt. Les échantillons ont une épaisseur proche de 65 nm.

Puis, pour un temps de pulse optimisé à 0,2 s, le temps de purge a été varié. La Figure D.1(b) montre un GPC inchangé, à $1,6 \text{ \AA}/\text{cycle}$, quelle que soit la valeur du temps de purge. On en déduit qu'un temps de purge de 0,4 s est suffisant pour évacuer les espèces en excès et les sous-produits de réaction de la chambre. On peut également supposer l'absence de désorption d'espèces en surface lorsque le temps de purge est allongé puisqu'à 1,4 s le GPC ne diminue pas. Plusieurs études ont pourtant montré que l'allongement du temps de purge entraîne une diminution du GPC, pour $T_{dep} = 150 \text{ °C}$ [370] et 200 °C [371][12]. L'absence de ce phénomène dans nos résultats peut être lié à la T_{dep} (120 °C) relativement faible permettant une adsorption plus stable du DEZ sur des groupements thiol. En conclusion, le programme optimal pour le dépôt du ZnS par ALD dans le réacteur Beneq TFS-200 à $T_{dep} = 120 \text{ °C}$ est : $H_2S/N_2/DEZ/N_2 = 0,2/0,4/0,1/0,7$ s. Avec ce programme, un

dépôt de 65 nm est réalisé avec une vitesse de dépôt de 6,9 nm/min. Il présente une bonne homogénéité sur un substrat de verre borosilicate de taille 10,5 cm × 10,5 cm, avec une différence relative d'épaisseur entre les extrema de 3 % (voir Figure D.2).

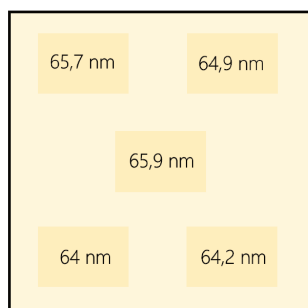


FIGURE D.2 – Mesures de l'épaisseur (par XRR), en cinq zones d'un film de ZnS, déposé sur un substrat de verre borosilicate de taille 10,5 cm × 10,5 cm. La différence relative d'épaisseur entre les extrema vaut 3 %.

La Figure D.3 illustre l'influence du nombre de cycles sur la croissance par cycle. On observe une légère augmentation du GPC avec une valeur passant de $1,59 \pm 0,2$ Å/cycle pour 100 cycles à $1,73 \pm 0,05$ Å/cycle pour 2000 cycles. En général, l'épaisseur des dépôts aux faibles nombres de cycle est le plus impacté par le phénomène de nucléation propre aux premiers cycles d'un dépôt ALD. Il peut expliquer ici l'écart entre les GPC.

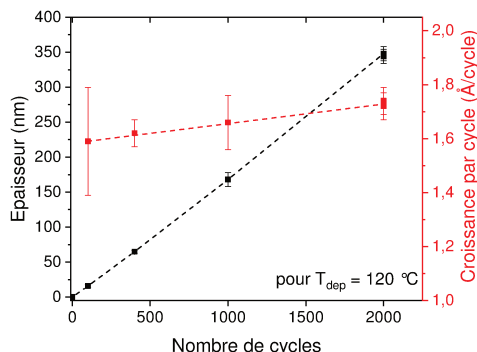


FIGURE D.3 – Variation du GPC en fonction du nombre de cycles du ZnS pour $T_{dep} = 120$ °C et avec le cycle $H_2S/N_2/DEZ/N_2 = 0,2/0,4/0,1/0,7$ s.

Variation en température

La Figure D.4(a) représente l'influence de la température de dépôt sur l'épaisseur et le GPC. L'augmentation de la température est accompagnée d'une décroissance continue du GPC. L'absence de plage de température pour laquelle le GPC est constant n'est pas propre à notre système puisque ce phénomène est aussi reporté dans la littérature [370][12]. Il est attribué à la moindre stabilité du DEZ sur la surface recouverte de groupements thiols (-SH) lorsque la température augmente [371]. D'après une approche thermodynamique, le GPC du ZnS est limité par l'étape du pulse de DEZ car seulement un quart d'une monocouche s'adsorbe par cycle, à cause

de l'encombrement stérique de ses ligands [372]. L'agitation thermique moléculaire ainsi que la déformation thermique des espèces chimisorbées augmente les interactions de répulsion entre ligands lorsque la température croît. Une surface moins densément couverte est ainsi favorisée à plus haute température.

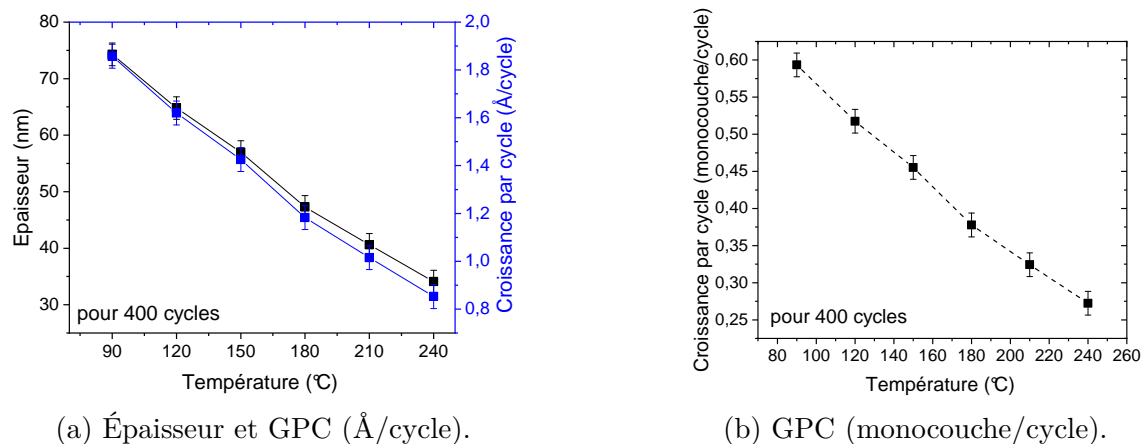


FIGURE D.4 – Influence de la température sur (a) l'épaisseur (en nm) et le GPC (en Å/cycle) et sur (b) le ratio d'une monocouche déposée par cycle, avec le cycle $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2/\text{DEZ}/\text{N}_2 = 0,2/0,4/0,1/0,7$ s.

Caractérisations

Les caractérisations présentées ci-dessous concernent des films de ZnS déposés sur des substrats de verre borosilicate, avec le programme ALD optimisé.

La Figure D.5 illustre les diffractogrammes de rayons X, mesurés en incidence rasante (GIXRD), de trois films de ZnS synthétisés respectivement à 90 °C, 150 °C et 210 °C. Pour rappel, ces films sont d'épaisseurs différentes malgré un même nombre de cycles, respectivement 74 nm, 57 nm et 41 nm. Sur le diffractogramme du film déposé à 90 °C, un seul pic de diffraction apparaît et il est positionné à environ 28,8°. Sur les deux autres diffractogrammes, on observe deux pics supplémentaires, indiqués par un "*". Pour le film déposé à 150 °C, ils sont positionnés à 47,7° et à 56,5°. Pour le film déposé à 210 °C, ils sont positionnés à 47,8° et à 56,7°. La présence de pics confirme la polycristallinité des films, constatée dans d'autres études [260][144][370].

Le ZnS est connu pour cristalliser soit selon une structure spharélite (cubique de type zincblende), ou soit selon une structure würtzite (hexagonale). Les principaux pics de diffraction de ces structures sont cependant superposés, ce qui complique l'indexation. Par exemple, le pic visible à 28,8° peut correspondre à la fois aux plans c(111) du réseau cubique et aux plans h(002) du réseau hexagonal. L'utilisation de l'équation de Debye-Scherrer sur ce pic permet la détermination de la taille moyenne des domaines de cohérence en fonction de la température de dépôt. Celle-ci est sensiblement la même, avec 182 Å pour $T_{dep} = 90$ °C, 201 Å pour $T_{dep} = 150$ °C et 197 Å pour $T_{dep} = 210$ °C. On constate pourtant une aire sous pic variable selon la température de dépôt. Elle est la plus grande pour le film déposé à 150 °C et la plus faible pour le film déposé à 90 °C. De plus, la présence ou absence de pics sur

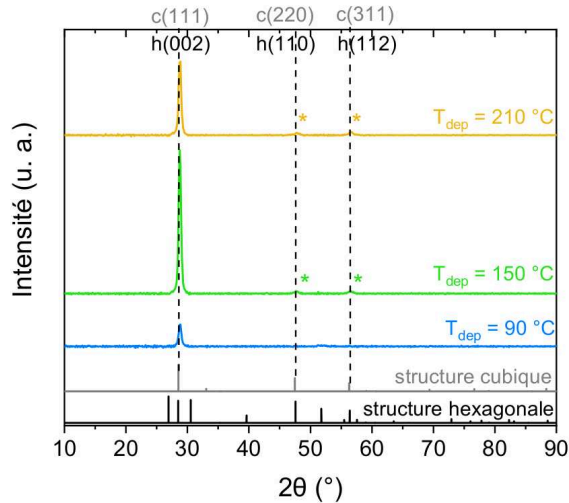


FIGURE D.5 – Influence de la température de dépôt sur le diffractogramme de rayons X mesuré en incidence rasante (GIXRD). Chaque film consiste en un dépôt de 400 cycles ALD avec le programme $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2/\text{DEZ}/\text{N}_2 = 0,2/0,4/0,1/0,7$ s. $T_{\text{dep}} = \{90; 150; 210\}$ °C.

les diffractogrammes est également dépendante de la température. Deux facteurs peuvent l'expliquer. La diminution de l'épaisseur du film lorsque la température augmente peut expliquer en partie la plus faible aire sous pic pour $T_{\text{dep}} = 210$ °C. Cela n'explique cependant pas l'état du diffractogramme (faible intensité du pic à $28,8^\circ$ et absence des deux pics de faibles intensités) pour $T_{\text{dep}} = 90$ °C. D'après des images TEM [370], la texture du film est modifiée avec la température. Le film déposé à 150 °C présente un alignement similaire de tous ses grains, ce qui améliore la diffraction des rayons X et donc l'intensité du pic mesuré. On peut alors supposé que dans notre cas, l'orientation des cristallites est plus aléatoire pour $T_{\text{dep}} = 90$ ou 210 °C.

En considérant l'épaisseur d'une monocouche atomique de $3,13$ Å (soit la distance entre deux plans atomiques $c(111)$ et $h(002)$), on peut estimer la proportion d'une monocouche déposée par cycle et représenter son évolution avec la température de dépôt (voir Figure D.4(b)). La croissance passe de $0,59$ monocouche/cycle à 90 °C à $0,27$ monocouche/cycle à 240 °C, en suivant une relation linéaire. La moitié des sites réactionnels de surface sont couverts à basse température ($[90; 120]$ °C) contre un quart à haute température (240 °C). Cela confirme les valeurs de taux de couverture surfacique calculées comme favorables d'un point de vue thermodynamique par Tanskanen et al. [372].

La Figure D.6(a) présente les spectres de transmittance et de réflectance d'une couche de ZnS déposée à 120 °C ainsi que les spectres du substrat de verre borosilicate utilisé. La forme des spectres est semblable à celle reportée dans la littérature [12][260]. En effet, on observe un pic de transmittance proche de 400 nm, suivi par une diminution importante. La transmittance de l'empilement ZnS/substrat est inférieure à 80 % pour des longueurs d'onde supérieures à 400 nm. Comparativement à un film de ZnO d'épaisseur similaire, il est donc moins transparent. Cela s'explique par la forte réflectance du film, supérieure à 30 % sur la plage $[500; 800]$ nm. Le ZnS étant un semi-conducteur à bande interdite directe, on peut déterminer sa largeur de bande interdite à partir du tracé de $(\alpha \cdot E)^2 = f(E)$ (relation de Tauc

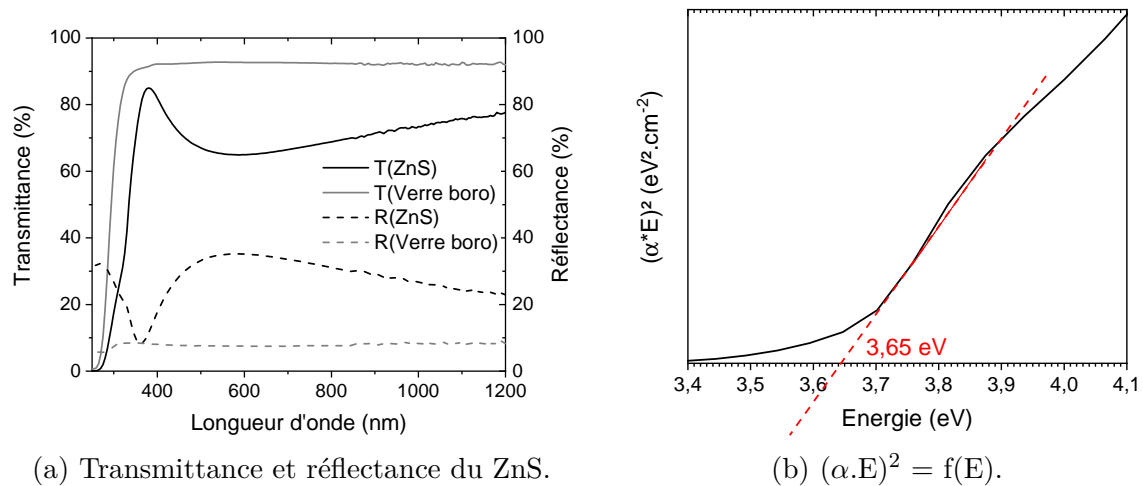


FIGURE D.6 – (a) Spectres de transmittance et de réflectance d’une couche de ZnS déposée à 120 °C sur un substrat de verre borosilicate. (b) Représentation de la courbe $(\alpha \cdot E)^2 = f(E)$ et son ajustement linéaire pour déterminer le gap optique direct.

[235]). L’intersection de l’axe des abscisses avec l’extrapolation de la partie linéaire de la courbe nous donne la largeur de bande interdite $E_g = 3,65$ eV. Cette valeur est cohérente avec celles reportées dans la littérature [370][260].

En ce qui concerne les propriétés électriques, un film de ZnS de 65 nm dont la croissance a été effectuée à $T_{dep} = 120$ °C démontre une résistance carrée d’environ $10^9 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$. Le caractère isolant de ce matériau n’a pas permis d’utiliser la mesure à effet Hall.

Conclusion

Du ZnS peut être synthétisé dans le réacteur ALD Beneq TFS-200 avec le programme ALD optimisé suivant : $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2/\text{DEZ}/\text{N}_2 = 0,2/0,4/0,1/0,7$ s. Pour $T_{dep} = 120$ °C, le GPC vaut 1,6 Å/cycle, ce qui revient à une vitesse de dépôt de 6,9 nm/min mais le GPC diminue à plus haute température. L’absence de fenêtre ALD peut s’expliquer par une moindre stabilité des molécules de DEZ en surface. A 240 °C, on estime à 0,29, le nombre de monocouches déposées par cycle contre 0,59 à 90 °C. Pour finir, le film de ZnS est un isolant électrique de gap optique 3,65 eV avec une qualité cristalline variable selon la température de dépôt (meilleure à 150 °C).

Annexe E

Propriétés des précurseurs de cuivre utilisés pour la synthèse ALD du sulfure de cuivre (Cu_xS)

Cuivre acétylacétonate

Structure cristallographique

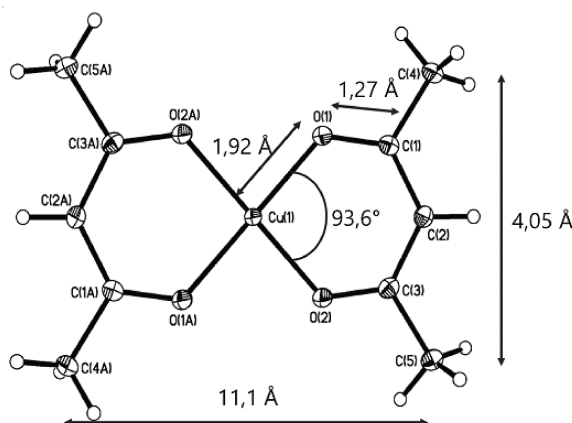


FIGURE E.1 – Structure cristallographique du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ [373].

Propriétés thermogravimétriques

Outre les données indiqués dans le Tableau E.1 ci-dessous, on peut aussi indiquer des constantes reportés dans la littérature :

- Le coefficient de diffusion de la phase gazeuse du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ vaut $2,193 \cdot 10^{-6} \text{ T}^2 \cdot \text{cm}^2/\text{s}$ dans une atmosphère d'hélium [375].
- Son enthalpie des sublimation vaut $105,3 \pm 9 \text{ kJ/mol}$ dans une atmosphère pure d'hydrogène ou d'argon pour $T_{\text{source}} = [140 ; 210] \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = [100 ; 300] \text{ Torr}$ [376]. A pression atmosphérique, calculée à partir de la pression de vapeur saturante, elle est estimé à $121,6 \text{ kJ/mol}$ pour $T_{\text{source}} = [90 ; 170] \text{ }^\circ\text{C}$ [375].

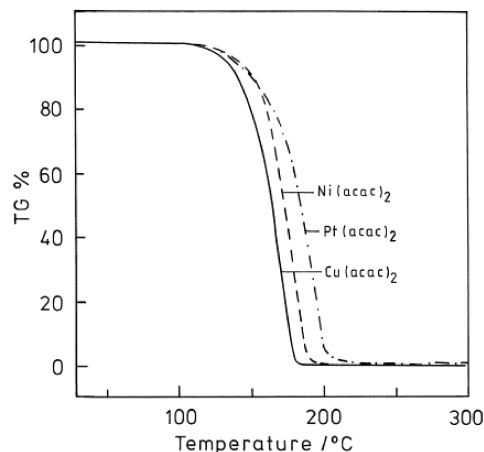


FIGURE E.2 – Analyse thermogravimétrique de 3 précurseurs dont le $\text{Cu}(\text{acac})_2$, mesurée à $P = 2$ mbar, avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min et un flux d'azote continu de 80 sccm [322].

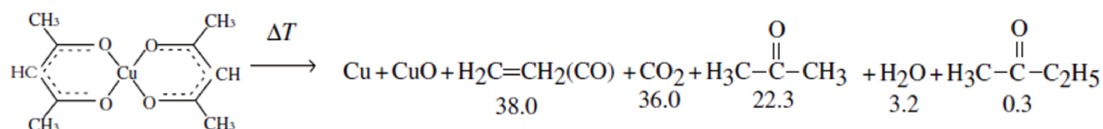
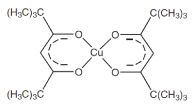

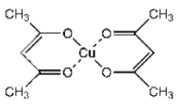


FIGURE E.3 – Produits de décomposition du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ pour $T \geq 286$ °C [374].

Comparaison des principaux précurseurs ALD de Cu pour le dépôt du sulfure de cuivre

Le Tableau E.1 présente les propriétés principales des précurseurs de cuivre déjà utilisés pour la synthèse de sulfure de cuivre par ALD (sauf le $\text{Cu}(\text{dmamb})_2$ décrit succinctement Chapitre 4).

TABLE E.1 – Propriétés des précurseurs de cuivre déjà utilisés pour la synthèse de sulfure de cuivre par ALD.

Acronyme	Cu(thd) ₂	Cu ₂ (dba) ₂	CuCl	Cu(acac) ₂
Nom complet	cuivre(II) bis-tétra-méthyl-heptanedionate	bis(N,N'-bi-sec-butyl-acetamidinato) bi-cuivre(I)	chlorure de cuivre	cuivre(II) bis(2,4-pentanedionato)
Formule brute ou structurale	Cu(C ₁₁ H ₁₉ O ₂) ₂	C ₂₀ H ₄₂ Cu ₂ N ₄	CuCl	Cu(C ₅ H ₇ O ₂) ₂
Masse molaire (g/mol)	430,05	465,67	99,00	261,76
Degré d'oxydation du Cu	2+	1+	1+	2+
Représentation topologique			Cu - Cl	
T _{fusion} (°C)	198		426	[284 ;288]
P _{vap sat} (Torr)	2 à 117 °C (Sigma-Aldrich)	0,2 à 95 °C (STREM Chemicals)	0,13 à 400 °C [377]	10 Torr pour T _{source} =160 °C (Alfa Aesar) ; 0,1 Torr [374], 1,81 Torr [378], 0,036 Torr [375] pour T _{source} =150 °C
Avantages	Stable à l'air	Ne contient pas d'oxygène, Cu(I)	Cu(I)	Stable à l'air, peu cher
Inconvénients	Cu(II)	cher, instable à l'air et à des T > 0	dégagement de HCl, faible P _{vap sat}	Cu(II)

Annexe F

Synthèse du Cu_xS dans le réacteur ASM F-120

Introduction

Cette annexe présente les conditions du dépôt du Cu_xS dans le réacteur ASM F-120, ayant pour principal objectif l'optimisation d'un cycle ALD pour le dépôt de CuInS_2 (CIS) dans ce réacteur (voir Chapitre 4).

Conditions expérimentales

Le Tableau F.1 présente les paramètres fixes des conditions expérimentales du dépôt du Cu_xS dans le réacteur ASM F-120. Le cycle ALD a été optimisé à $T_{dep} = 150\text{ °C}$, tel que décrit par Schneider et al. [309].

TABLE F.1 – Conditions expérimentales pour le dépôt ALD du Cu_xS .

Réacteur	ASM F-120
Substrats utilisés	Verre borosilicate (boro) 1 ou 3 mm 5 cm × 5 cm
Précurseurs	$\text{Cu}(\text{acac})_2$ (T_{source}) et H_2S (T_{amb})
T_{source} (°C)	130
Mode de transport $\text{Cu}(\text{acac})_2$	Flux assisté
Masse $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (g)	[0,2 ; 0,4]
Séquence ALD	$[\text{Cu}(\text{acac})_2]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$
Programme optimal (s)	0,3/0,5/0,3/0,5 s
T_{dep} (°C)	150
Flux H_2S	12 sccm

Synthèse du sulfure de cuivre (Cu_xS) dans le réacteur ALD ASM F-120

Le Tableau F.2 résume les caractéristiques de croissance (épaisseur, rugosité et GPC) pour trois films obtenus. De ces résultats, on peut retenir :

1. Pour les deux programmes utilisés, répétés 1000 cycles, l'épaisseur est similaire. On en conclut que le programme 0,3/0,5/0,3/0,5 s est suffisant pour saturer la chambre de réaction et réaliser un dépôt de GPC maximal. Il vaut ici 0,16 Å/cycle, ce qui est inférieur au GPC maximal obtenu dans le réacteur Beneq TFS-200 mais similaire à celui obtenu pour un dépôt de 600 cycles (0,17 Å/cycle). Ce GPC correspond également à celui obtenu par Reijnen et al. lors du dépôt de $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ [305].
2. Le GPC n'est pas constant en fonction du nombre de cycles. Il suit la même tendance que dans le réacteur Beneq TFS-200 en diminuant légèrement à 0,12 Å/cycle pour un dépôt de 3000 cycles.
3. Le transport du $\text{Cu}(\text{acac})_2$ est plus efficace dans ce réacteur puisqu'un temps de pulse de 0,3 s suffit.
4. L'homogénéité n'est pas parfaite puisque l'épaisseur semble supérieure sur la partie basse des substrats, soit dans la région proche de l'entrée des gaz. De plus, la rugosité est plus élevée dans cette région.
5. La densité est élevée (5,8 - 6,1 g/cm³), proche des valeurs référencées pour la phase stoechiométrique (Cu_2S) (voir Partie 4.2.2).

TABLE F.2 – Épaisseur et GPC de trois dépôts ALD réalisés dans le réacteur ASM F-120 avec une séquence dans l'ordre suivant : $\text{Cu}(\text{acac})_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$, à $T_{dep} = 150$ °C et avec $T_{source} = 130$ °C. Les positions en bas, au centre et en haut des substrats 5 cm × 5 cm sont à considérer avec un sens des flux de bas en haut. L'incertitude sur l'épaisseur, la rugosité et la densité vaut respectivement 0,5 nm, 0,5 nm et 0,2 g/cm³.

Programme	1/2/0,5/0,8 s	0,3/0,5/0,3/0,5 s	
Nombre de cycles	1000	1000	3000
Épaisseur/Rugosité en bas (nm)	17,1/3,5	17,6/2,8	35/7
Épaisseur/Rugosité au centre (nm)	16/3,3	15,9/2	35/5,4
Épaisseur/Rugosité en haut (nm)	14,8/3	15,6/2,2	33/4
Densité moyenne (g/cm ³)	6,1	5,8	5,83
GPC au centre (Å/cycle)	0,16	0,16	0,12

Le GPC du Cu_xS est plus faible que celui obtenu par Schneider et al. (0,25 Å/cycle) alors que le procédé utilise les mêmes paramètres [309]. Même pour un réacteur identique, la reproductibilité d'un dépôt ALD peut être altérée par de multiples facteurs [368]. L'augmentation de la pression de la chambre de réaction, due à une pompe sèche encrassée ou à une pollution par des résidus chimiques présents sur les parois

du réacteur, peut nécessiter de revoir l'optimisation d'un cycle ALD. Idéalement, quand ces facteurs sont identifiés, une maintenance est bien sûr à prévoir. Ils peuvent ici expliquer la différence de GPC entre nos travaux et les précédents dans le réacteur ASM F-120 de notre laboratoire.

Caractérisations du sulfure de cuivre (Cu_xS) synthétisé dans le réacteur ALD ASM F-120

La différence de GPC du Cu_xS comparée aux travaux de Schneider et al [309] a motivé l'étude des caractéristiques (morphologiques, structurales, optiques et électriques) des films synthétisés. La morphologie ainsi que les propriétés électriques et optiques sont présentées dans cette annexe tandis que les propriétés structurales figurent dans le Chapitre 4. Celles-ci permettent de compléter les résultats obtenus à partir des films synthétisés dans le réacteur Beneq TFS-200 (mesure en mode Bragg-Brentano, calcul de l'épaisseur d'une couche atomique et estimation du taux de couverture).

Morphologie

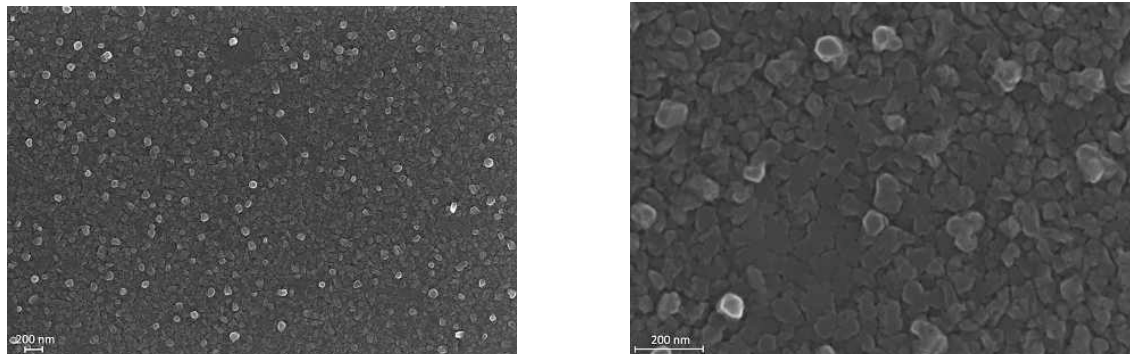


FIGURE F.1 – Images MEB de la surface d'un film de Cu_xS de 35 nm, déposé à $T_{dep} = 150$ °C dans le réacteur ASM F-120, avec le programme de synthèse $\text{Cu}(\text{acac})_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = 0,3/0,5/0,3/0,5$ s, répété 3000 fois, pour deux grossissements.

La morphologie de surface d'une couche mince de Cu_xS d'environ 35 nm (3000 cycles) a été observé au MEB (voir Figures F.1). La surface est recouverte de cristallites de formes géométriques variables, ayant des dimensions (longueur ou diamètre) comprises dans l'intervalle [40 ; 120] nm. Ces valeurs corroborent les résultats de Schneider et al. [309]. Sur ces images, certains cristallites ressortent plus que d'autres, et certaines régions paraissent plates alors que d'autres sont en relief. Cette observation confirme la haute rugosité du film, estimée approximativement à 5 nm par XRR.

Propriétés électriques

Les films synthétisés dans le réacteur ASM F-120 présentent une résistivité comprises dans l'intervalle $[7 ; 9].10^{-4} \Omega.cm$ (mesure 4 pointes). Cette valeur est comparable à celles reportées par Schneider et al. [309] et d'après la littérature, correspond à la résistivité de la digénite.

Propriétés optiques

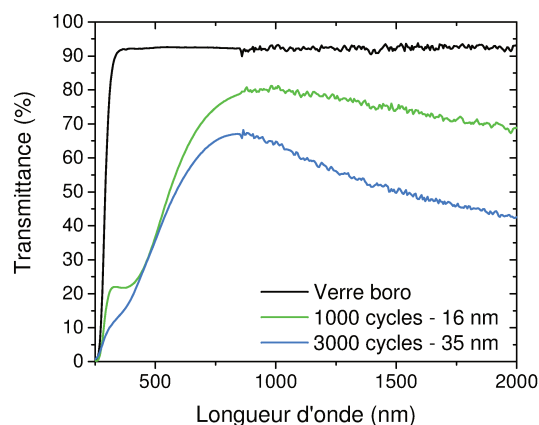


FIGURE F.2 – Transmittance de deux couches minces de Cu_xS d'épaisseur différente (16 et 35 nm), déposées à $T_{dep} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, avec le programme de synthèse $Cu(acac)_2/N_2/H_2S/N_2 = 0,3/0,5/0,3/0,5$ s dans le réacteur ASM F-120.

L'augmentation de l'épaisseur du film entraîne une diminution de la transmittance dans l'intervalle $[250 ; 400]$ nm et pour $\lambda > 500$ nm (voir Figure F.2). Les courbes représentées ont une allure similaire à celles reportées dans la littérature pour des couches exposées à l'air [309][318]. Pour $\lambda > 800$ nm, on constate aussi une diminution de la transmittance pouvant être attribuée à de l'absorption par les porteurs de charge libres (voir Annexe A).

TABLE F.3 – Influence du nombre de cycles sur le gap (direct ou indirect) de couches minces de Cu_xS pour une croissance à $T_{dep} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ avec le programme $[Cu(acac)_2]/N_2/H_2S/N_2 = [0,5/0,15/0,5/10/0,5]/5/0,5/5$ s.

Nombre de cycles	Gap direct ($\pm 0,05$ eV)	Gap indirect ($\pm 0,05$ eV)
1000	2,46	1,74
3000	2,73	1,9

Les valeurs de gap sont inscrites dans le Tableau F.3. Le gap direct est compris dans l'intervalle $[2,4 ; 2,8]$ eV, soient des valeurs similaires à celles des films synthétisés dans le réacteur Beneq TFS-200 et légèrement supérieures à celles déterminées par Schneider et al. [309]. Le gap indirect est compris dans l'intervalle $[1,7 ; 1,9]$ eV, ce qui correspond aux valeurs reportées pour la phase digénite dans la littérature et aussi aux valeurs trouvées par Schneider et al. [309]. Pour finir, la qualité d'absorbeur du Cu_xS est mis en évidence par l'absorptivité (α) égale à 1.10^5 cm^{-1} pour $\lambda = 500$ nm (non montré).

Conclusion

Nous avons réussi à reproduire du sulfure de cuivre dans le réacteur ASM F-120, avec $T_{source} = 130$ °C et $T_{dep} = 150$ °C. Le programme de synthèse ($\text{Cu}(\text{acac})_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = 0,3/0,5/0,3/0,5$ s) reproduit à partir de précédents travaux [309] permet l'obtention d'un film relativement homogène (inhomogénéité < 12 %) avec un GPC de $0,16$ Å/cycle. Ce GPC est similaire à celui obtenu dans le réacteur Beneq TFS-200 pour un dépôt de 600 cycles, mais il est inférieure aux résultats précédents, obtenus dans le réacteur ASM F-120, alors que le programme est inchangé. L'allongement des temps de pulse ne permet pas de l'augmenter. On suppose alors que les conditions de dépôt dans ce réacteur ont pu être modifiées (pression dans la chambre de réaction supérieure), ce qui affecte les caractéristiques de la croissance. Les films synthétisés ont cependant des propriétés semblables :

- dimensions des cristallites = $[40; 120]$ nm pour un film de 35 nm
- résistivité de $[7; 9] \cdot 10^{-4}$ $\Omega \cdot \text{cm}$
- gap direct dans l'intervalle $[2,4; 2,8]$ eV et gap indirect dans l'intervalle $[1,7; 1,9]$ eV
- film multiphasique constitué de phases riches en Cu (chalcocite, digénite) attesté par la haute densité ($d = [5,8; 6,1]$ g/cm^3)

En outre, les films ont une forte rugosité (≈ 5 nm) et les courbes de transmittance montrent comparativement à d'autres travaux que nos films ont été modifiés par exposition à l'air [318]. À partir de la mesure en configuration Bragg-Brentano, la distance interréticulaire a été calculée en fonction de la référence considérée, à $2,80$ Å (référence Cu_2S cubique ICCD 053-0522) et à $1,63$ Å (référence digénite ICCD 01-089-2072). Le taux de couverture des sites d'adsorption par des molécules de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ a été estimé inférieure à 10 % lors de chaque pulse. L'encombrement stérique l'affecte partiellement puisqu'il le limiterait d'après nos estimations à 27 %.

Annexe G

Durées des cycles mesurées avec la microbalance à quartz

Ces travaux ont été effectués pour faciliter le traitement des données acquises par la QCM, notamment pour réaliser le tracé des variations de masse (ou épaisseur) en fonction du nombre de cycles.

Détermination du temps de cycle réel des programmes de dépôt du Cu_xS et de l' In_2S_3

Le programme majoritairement utilisé pour déposer du Cu_xS est le suivant : $[\text{Cu}(\text{acac})_2] / \text{N}_2 / \text{H}_2\text{S} / \text{N}_2 = [0,5/0,2/0,5/10/0,5] / 5 / 0,5 / 5$ s. La somme de ces temps de pulse et de purge donne à ce cycle une durée théorique de 22,2 secondes. Cependant, la durée réelle du cycle s'est révélée inférieure.

La Figure G.1(a) présente les variations massiques obtenues lors de la répétition de ce cycle pour un dépôt de Cu_xS sur un film d' In_2S_3 du 5^{ème} au 10^{ème} cycle. Les pulses d' H_2S génèrent une variation abrupte et instantanée de la masse, ainsi on peut considérer que cette variation indique avec fiabilité la position temporelle du pulse d' H_2S au sein d'un cycle de dépôt. D'ailleurs, il se situe environ aux $\frac{3}{4}$ (75,2 %) de temps d'un cycle lorsque la durée théorique de 22,2 s est considérée. La Figure G.1(b) présente les variations massiques entre le 110^{ème} et le 115^{ème} cycle du même dépôt (courbe noire). On voit que le pulse d' H_2S n'est plus positionné au $\frac{3}{4}$ de temps d'un cycle mais se situe plutôt dans le premier quart de la durée d'un cycle. Ce décalage sur un grand nombre de cycles illustre l'inégalité entre la durée théorique et la durée expérimentale d'un cycle. Ici, le cas d'un cycle de Cu_xS est présenté mais le résultat est le même pour les cycles d'autres matériaux répétés un grand nombre de fois.

Pour déterminer la durée réelle d'un cycle avec précision, nous avons sélectionné un dépôt dont le début et la fin se repéraient facilement grâce aux variations de masse enregistrées avec la QCM, en l'occurrence les variations abruptes et instantanées de la masse lors des pulses d' H_2S . En repérant le premier et le dernier pulse d' H_2S , le début et la fin du dépôt ont pu être déterminés. Nous avons considéré pour cela les écarts temporels entre pulse et purge comme étant ceux de la durée théorique d'un cycle puisque le décalage entre durée réelle et théorique n'est pas important sur un

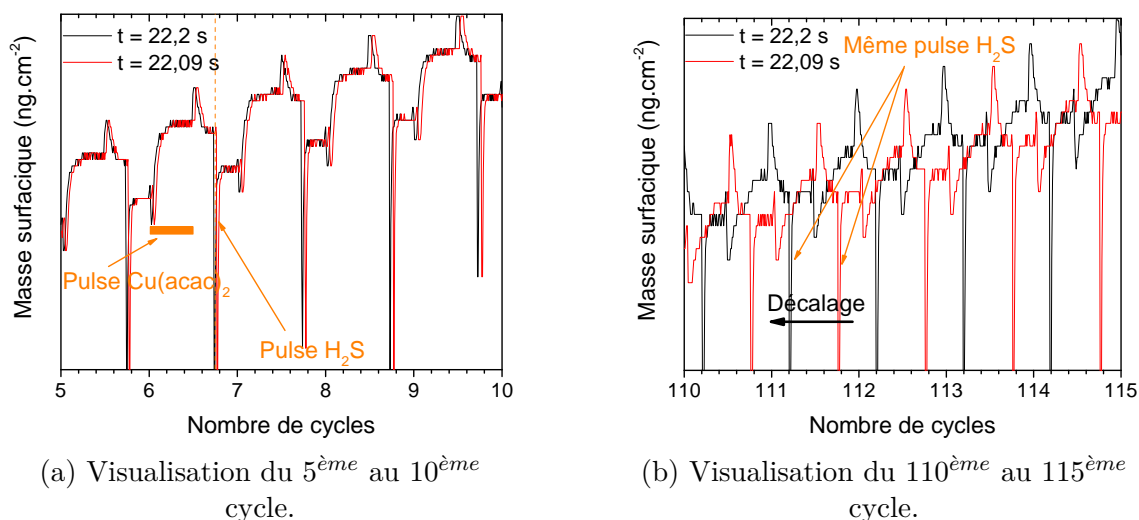


FIGURE G.1 – Variation massique lors du dépôt de Cu_xS sur de In_2S_3 sur 5 cycles pour des durées de cycle considérées de 22,2 s et 22,09 s.

seul cycle (voir Figure G.1(a)). En connaissance du temps global du dépôt et du nombre de cycles, la durée d'un cycle a été calculée égale à 22,09 secondes. Cela se vérifie sur la Figure G.1(b) où les pics signalant les pulses d' H_2S sont observés aux $\frac{3}{4}$ de la durée d'un cycle lorsqu'on la considère égale à 22,09 s. Ainsi, les courbes de variation de masse et d'épaisseur en fonction du nombre de cycles ont été tracées pour ce programme de dépôt de Cu_xS en considérant cette durée expérimentale. Une détermination similaire peut être effectuée pour tous les programmes employés. Pour le programme de In_2S_3 suivant : $[\text{In}(\text{acac})_3]/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 : [0,5/0,5]/5/0,5/5 \text{ s}$, la durée expérimentale a été déterminée sur un dépôt de 450 cycles égale à 11,44 secondes au lieu de 11,5 secondes. Il y a un écart relatif de 0,5 % entre les durées théoriques et expérimentales de ces deux programmes ALD.

Annexe H

Diagramme de phase

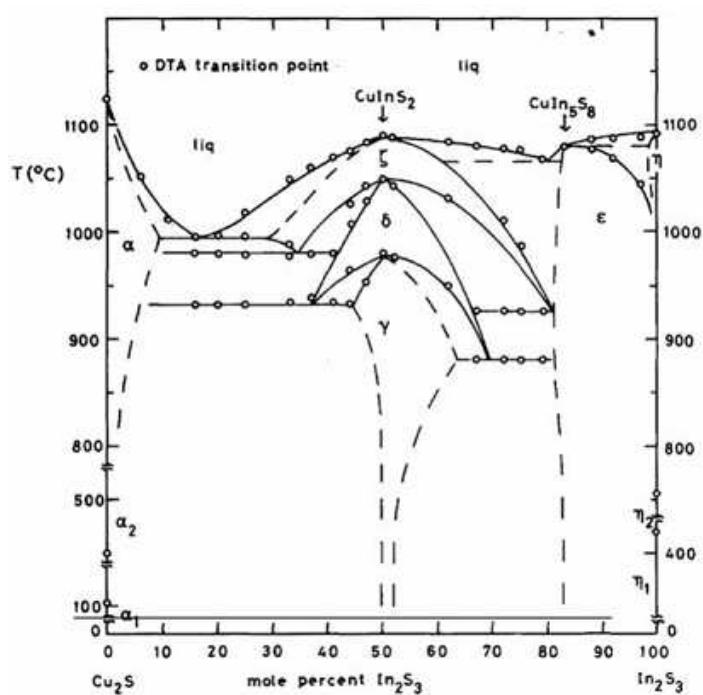


FIGURE H.1 – Diagramme binaire des phases du système $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ à pression atmosphérique [340].

Annexe I

Synthèse du disulfure de cuivre et d'indium (CuInS_2) dans le réacteur ASM F-120

Introduction

D'après des travaux au laboratoire [80], du CuInS_2 stoechiométrique peut être synthétisé dans le réacteur ASM F-120 via l'utilisation des précurseurs $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et $\text{In}(\text{acac})_3$. L'optimisation du ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}]$ permet le contrôle de la stoechiométrie et de l'homogénéité du film. Pour $T_{dep} = 150$ °C, la phase requise est détectée pour un ratio au minimum égal à 5:1 mais le film n'est homogène que pour les ratios 7:1 et 9:1.

Dans ce projet de thèse, nous avons voulu reproduire ces expériences pour synthétiser du CuInS_2 afin d'élaborer nos cellules "tout-ALD" de type CIGS. L'objectif a été d'obtenir le film le plus homogène possible sur nos substrats boro et Mo de taille $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$. Nous avons ainsi comparé la composition des dépôts obtenus avec les ratios : 7:1, 9:1, 11:1 et 13:1 en gardant fixe le nombre de cycles total (2400 cycles, on note n le nombre de répétition du supercycle).

Conditions expérimentales

Le Tableau I.1 présente les paramètres du procédé de synthèse du CuInS_2 dans le réacteur ASM F-120. Pour plus d'informations sur les séquences de l' In_2S_3 et du Cu_xS , voir respectivement les Annexes C et F. Les substrats Mo des dépôts avec les ratios 1:11 ($n = 382$) et 1:13 ($n = 172$) n'ont pas été nettoyés au préalable.

Résultats et discussion

Les cartographies en composition (% at. en Cu et In) des films mesurées par XRF pour différents ratios $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}]$ (7:1, 9:1, 11:1 et 13:1) sont présentées sur les Figures I.1 à I.5.

Sur les quatre ratios testés, aucun ne permet l'obtention d'un film complètement homogène. En effet, la zone "vert-clair" correspondant à une concentration en Cu et In similaire (50/50 at. %) ne s'étend jamais sur toute la surface des substrats. Le

TABLE I.1 – Conditions expérimentales pour le dépôt ALD du CuInS_2 .

Réacteur	ASM F-120
Substrats utilisés	Verre borosilicate (boro) 1 ou 3 mm et Mo, de taille 5 cm \times 5 cm
Précurseurs	$\text{In}(\text{acac})_3$ (T_{source}), $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (T_{source}) et H_2S (T_{amb})
T_{source} $\text{In}(\text{acac})_3/\text{Cu}(\text{acac})_2$	120 / 130 °C
Mode de transport	Flux assisté
Masse précurseurs	[0,2 ; 0,4] g
T_{dep}	150 °C
Séquence ALD In_2S_3	$\text{In}(\text{acac})_3/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = 1/2/0,5/0,8$ s
Séquence ALD Cu_xS	$\text{Cu}(\text{acac})_2/\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2 = 0,3/0,5/0,3/0,5$ s
Ratio $[\text{In}_2\text{S}_3:\text{Cu}_x\text{S}]$	{7:1 ; 9:1 ; 11:1 ; 13:1}
Flux H_2S	12 sccm

ratio permettant de se rapprocher le plus d'un film homogène est le ratio 11:1. Ce résultat diffère de ce qui a été présenté dans la littérature.

Or les dépôts présentés dans la littérature étaient plus longs (nombre de cycles : 9000 au lieu de 2400 et durée : 4 h au lieu de 2,7 h). Par comparaison avec nos films, ceux présentés dans la littérature sont donc plus épais ($e > 300$ nm au lieu de 30 nm) et ont passé plus de temps dans le réacteur à être chauffés. La diffusion cationique des espèces étant rapide dans les sulfures [347], le temps passé dans le réacteur pourrait être un paramètre contrôlant aussi l'homogénéité. En effet, nous avons synthétisé un film plus épais à partir du ratio 11:1 (voir Figure I.5) et il présente une meilleure homogénéité (celui-ci a été utilisé pour élaborer nos cellules, voir Chapitre 4.4). On en conclut qu'il est important de prendre en compte la durée du dépôt lorsqu'on compare l'homogénéité en composition. Dans notre cas, il n'y a que 7 minutes de différence entre le plus court et le plus long dépôt, ce qui peut être considéré comme négligeable.

Conclusion

Nous avons utilisé le ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}] = 11:1$ pour synthétiser notre absorbeur de CIS (voir Chapitre 4), car il permet l'obtention du dépôt le plus homogène à $T_{dep} = 150$ °C dans le réacteur ASM F-120.

ANNEXE I. SYNTHÈSE DU DISULFURE DE CUIVRE ET D'INDIUM (CuInS_2) DANS LE RÉACTEUR ASM F-120

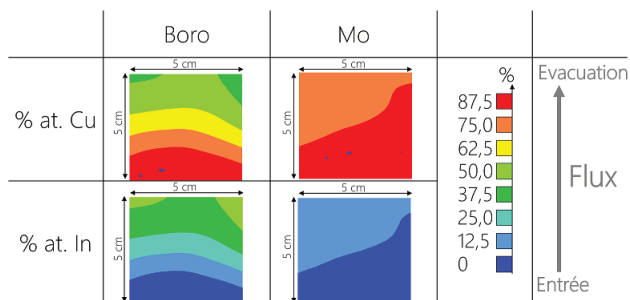


FIGURE I.1 – Cartographie XRF du dépôt de CIS dans le réacteur ASM F-120 à $T_{dep} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, avec le ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}] = 7:1$ et $n = 300$.

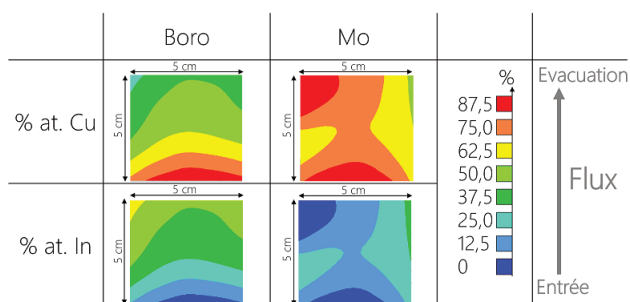


FIGURE I.2 – Cartographie XRF du dépôt de CIS dans le réacteur ASM F-120 à $T_{dep} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, avec le ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}] = 9:1$ et $n = 240$.

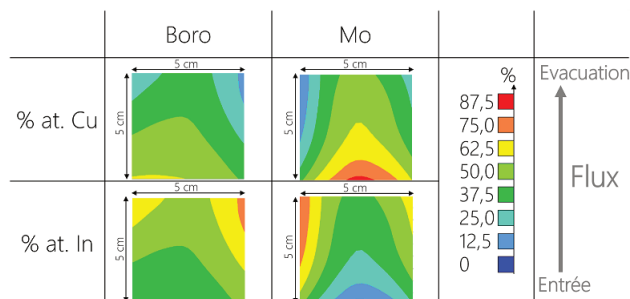


FIGURE I.3 – Cartographie XRF du dépôt de CIS dans le réacteur ASM F-120 à $T_{dep} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, avec le ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}] = 11:1$ et $n = 200$.

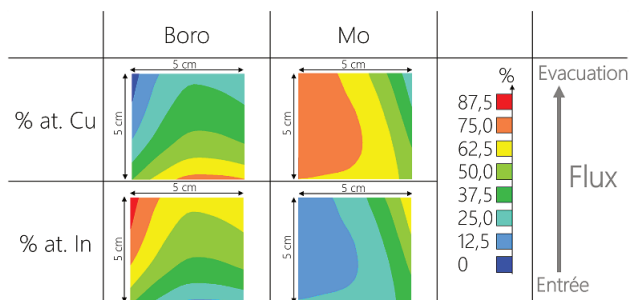


FIGURE I.4 – Cartographie XRF du dépôt de CIS dans le réacteur ASM F-120 à $T_{dep} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, avec le ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}] = 13:1$ et $n = 172$.

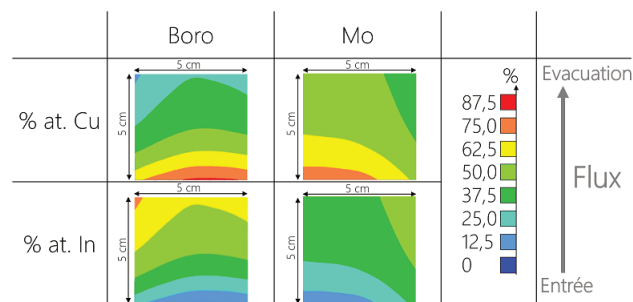


FIGURE I.5 – Cartographie XRF du dépôt de CIS dans le réacteur ASM F-120 à $T_{dep} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, avec le ratio $[\text{In}_2\text{S}_3]:[\text{Cu}_x\text{S}] = 11:1$ et $n = 382$.

Bibliographie

- ¹GLOBAL FOOTPRINT NETWORK, *Earth overshoot day*, (2018) <https://www.overshootday.org/>.
- ²REN21, *Renewables 2018. global status report*. (Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, 2018).
- ³FRAUNHOFER ISE, C. KOST et T. SCHLEGL, *Study : Levelized Cost Of Electricity - Renewable Energy Technologies*, mar. 2018.
- ⁴RTE, SYNDICAT DES ÉNERGIES RENOUVELABLES, ENEDIS et ADEEF, *Panorama de l'électricité renouvelable en france en 2017*. (2018), p. 1–51.
- ⁵MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT, DE L'ÉNERGIE ET DE LA MER, *Programmation pluriannuelle de l'énergie* (2016).
- ⁶OPINIONWAY, *Baromètre "les français et les énergies renouvelables" vague 8*, Sondage (jan. 2018).
- ⁷M. ANEKE et M. WANG, « Energy storage technologies and real life applications - a state of the art review », *Applied Energy* **179**, 350–377 (2016).
- ⁸J.-L. WU, Y. HIRAI, T. KATO, H. SUGIMOTO et V. BERMUDEZ, « New world record efficiency up to 22.9% for Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin-film solar cells », in 7th world conference on photovoltaic energy conversion (WCPEC-7) (juin 2018).
- ⁹P. KRATZERT, S. WEEKE, M. ZIMMER, S. ten HAAF, S. HARTNAUER, S. JANDER, R. HUNGER, M. VOGL, O. LUNDBERG, E. WALLIN, V. GUSAK et L. STOLT, « World record 18,7% thin film module conversion efficiency », in 7th world conference on photovoltaic energy conversion (WCPEC-7) (juin 2018).
- ¹⁰M. RITALA et M. LESKELA, « Deposition and processing of thin films », in *Handbook of thin film materials*, t. 1, Academic Press (Hari Singh Nalwa, 2001), p. 103.
- ¹¹C. BUGOT, « Elaboration d'oxydes et de sulfures à grande bande interdite pour les cellules photovoltaïques à base de Cu(In,Ga)Se₂ par dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés (ALD) activé par plasma », thèse de doct. (Université Pierre et Marie Curie (UPMC), 2015).
- ¹²P. 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) », thèse de doct. (Université Pierre et Marie Curie (UPMC), 2012).
- ¹³F. DONSAITI, P. GENEVÉE, N. SCHNEIDER, M. JUBAULT et D. LINCOT, « Deposition of ultra thin CuInS₂ absorber layers by ALD for thin film solar cells », in (sept. 2012), p. 2324–2328.

- ¹⁴M. E. BECQUEREL, « Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires », *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* **9**, 561–567 (1839).
- ¹⁵FRAUNHOFER ISE, *Photovoltaics report* (19 juin 2018).
- ¹⁶IRENA, *Renewable power generation costs in 2017* (2017).
- ¹⁷ENERGY UNION CHOICES, *Plus propre, plus intelligent, moins cher : saisir les opportunités dans un système électrique européen en transition*. (2018), p. 1–28.
- ¹⁸LAZARD, *Lazard's levelized cost of energy analysis - Version 11.0*, nov. 2017.
- ¹⁹SFEN, *Les coûts de production du nouveau nucléaire français* (mar. 2018).
- ²⁰D. ABOU-RAS, T. KIRCHARTZ et U. RAU, *Advanced characterization techniques for thin film solar cells* (Wiley VCH, Weinheim, 2011).
- ²¹R. SCHEER et H.-W. SCHOCK, *Chalcogenide photovoltaics : physics, technologies, and thin film devices*, 1st edition (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 21 mar. 2011), 384 p.
- ²²S. SUCKOW, « Logiciel "2/3-diode fit" », (2014).
- ²³W. SHOCKLEY et H. J. QUEISSER, « Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells », *Journal of applied physics* **32**, 510–519 (1961).
- ²⁴A. SLAOU, D. LINCOT, J.-F. GUILLEMOLES et L. ESCOUBAS, *Photovoltaics : nanomaterials for photovoltaic conversion* (Wiley-VCH, fév. 2017).
- ²⁵A. MARTI et G. L. ARAÚJO, « Limiting efficiencies for photovoltaic energy conversion in multigap systems », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **43**, 203–222 (1996).
- ²⁶M. A. GREEN, Y. HISHIKAWA, E. D. DUNLOP, D. H. LEVI, J. HOHL-EBINGER et A. W. HO-BAILLIE, « Solar cell efficiency tables (version 51) », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **26**, 3–12 (2018).
- ²⁷D. M. CHAPIN, C. S. FULLER et G. L. PEARSON, « A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power », *Journal of Applied Physics* **25**, 676–677 (1954).
- ²⁸NREL, *Efficiency chart*, 2018.
- ²⁹PV TECH, (2018) <https://www.pv-tech.org/news/oxford-pv-takes-record-perovskite-tandem-solar-cell-to-27.3-conversion-effi>.
- ³⁰IW-CIGSTECH, *White paper for CIGS thin film solar cell technology*, (2015) <http://cigs-pv.net/white-paper-for-cigs-thin-film-solar-cell-technology/>.
- ³¹T. FEURER, P. REINHARD, E. AVANCINI, B. BISSIG, J. LÖCKINGER, P. FUCHS, R. CARRON, T. P. WEISS, J. PERRENOUD, S. STUTTERHEIM, S. BUECHELER et A. N. TIWARI, « Progress in thin film CIGS photovoltaics - research and development, manufacturing, and applications : progress in thin film CIGS photovoltaics », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **25**, 645–667 (2016).
- ³²S. WAGNER, J. L. SHAY, P. MIGLIORATO et H. M. KASPER, « CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors », *Applied Physics Letters* **25**, 434–435 (1974).

- ³³D. ABOU-RAS, S. WAGNER, B. J. STANBERY, H.-W. SCHOCK, R. SCHEER, L. STOLT, S. SIEBENTRITT, D. LINCOT, C. EBERSPACHER, K. KUSHIYA et A. N. TIWARI, « Innovation highway : breakthrough milestones and key developments in chalcopyrite photovoltaics from a retrospective viewpoint », *Thin Solid Films* **633**, 2–12 (2017).
- ³⁴J. I. POSADA PARRA, « Optimisation d'un procédé hybride de co-pulvérisation/évaporation pour l'obtention de cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂ », thèse de doct. (Université Pierre et Marie Curie (UPMC), 2015).
- ³⁵K. A. HOROWITZ, R. FU et M. WOODHOUSE, « An analysis of glass–glass CIGS manufacturing costs », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **154**, 1–10 (2016).
- ³⁶J. HEDSTROM, H. OHLSEN, M. BODEGARD, A. KYLNER, L. STOLT, D. HARISKOS, M. RUCKH et H.-W. SCHOCK, « ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂/thin film solar cells with improved performance », in *Photovoltaic specialists conference (PVSC)*, 23rd IEEE (1993), p. 364–371.
- ³⁷F. KESSLER et D. RUDMANN, « Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules », *Solar Energy* **77**, 685–695 (2004).
- ³⁸A. CHIRILĂ, S. BUECHELER, F. PIANEZZI, P. BLOESCH, C. GRETENER, A. R. UHL, C. FELLA, L. KRANZ, J. PERRENOUD, S. SEYRLING, R. VERMA, S. NISHIWAKI, Y. E. ROMANYUK, G. BILGER et A. N. TIWARI, « Highly efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cells grown on flexible polymer films », *Nature Materials* **10**, 857–861 (2011).
- ³⁹EUROPEAN UNION, *H2020 european project : ARCIGS-m*, <https://www.arcigs-m.eu/>. grant agreement n°. 720887. 2014.
- ⁴⁰D. ABOU-RAS, G. KOSTORZ, D. BREMAUD, M. KÄLIN, F. KURDESAN, A. TIWARI et M. DÖBELI, « Formation and characterisation of MoSe₂ for Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells », *Thin Solid Films* **480-481**, 433–438 (2005).
- ⁴¹T. KLINKERT, B. THEYS, G. PATRIARCHE, M. JUBAULT, F. DONSANTI, J.-F. GUILLEMOLES et D. LINCOT, « New insights into the Mo/Cu(In,Ga)Se₂ interface in thin film solar cells : formation and properties of the MoSe₂ interfacial layer », *The Journal of Chemical Physics* **145**, 154702 (2016).
- ⁴²K. ORGASSA, H. SCHOCK et J. WERNER, « Alternative back contact materials for thin film Cu(In,Ga)Se₂ solar cells », *Thin Solid Films* **431-432**, 387–391 (2003).
- ⁴³T. NAKADA, Y. HIRABAYASHI, T. TOKADO, D. OHMORI et T. MISE, « Novel device structure for Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells using transparent conducting oxide back and front contacts », *Solar Energy* **77**, 739–747 (2004).
- ⁴⁴T. KLINKERT, « Compréhension et optimisation du dépôt de Cu(In,Ga)Se₂ par co-évaporation en tant qu'absorbeur pour le développement de cellules solaires en couches minces à très haut rendement. », thèse de doct. (Université Pierre et Marie Curie (UPMC), 2015).
- ⁴⁵J. E. JAFFE et A. ZUNGER, « Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂, and CuInSe₂ », *Physical Review B* **28**, 5822 (1983).

- ⁴⁶M. A. CONTRERAS, L. M. MANSFIELD, B. EGAAS, J. LI, M. ROMERO, R. NOUFI, E. RUDIGER-VOIGT et W. MANNSTADT, « Wide bandgap Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with improved energy conversion efficiency », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **20**, 843–850 (2012).
- ⁴⁷F. MOLLICA, « Optimization of ultra-thin Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells with alternative back-contacts », thèse de doct. (Université Pierre et Marie Curie (UPMC), 2016).
- ⁴⁸D. LINCOT, J.-F. GUILLEMOLES, S. TAUNIER, D. GUIMARD, J. SICX-KURDI, A. CHAUMONT, O. ROUSSEL, O. RAMDANI, C. HUBERT et J. P. FAUVARQUE, « Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition », *Solar Energy* **77**, 725–737 (2004).
- ⁴⁹W. WITTE, D. ABOU-RAS, K. ALBE, G. H. BAUER, F. BERTRAM, C. BOIT, R. BRÜGGEMANN, J. CHRISTEN, J. DIETRICH et A. EICKE, « Gallium gradients in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **23**, 717–733 (2015).
- ⁵⁰D. COLOMBARA, F. WERNER, T. SCHWARZ, I. CAÑERO INFANTE, Y. FLEMING, N. VALLE, C. SPINDLER, E. VACCHIERI, G. REY, M. GUENNOU, M. BOUTTEMY, A. G. MANJÓN, I. PERAL ALONSO, M. MELCHIORRE, B. EL ADIB, B. GAULT, D. RAABE, P. J. DALE et S. SIEBENTRITT, « Sodium enhances indium-gallium interdiffusion in copper indium gallium diselenide photovoltaic absorbers », *Nature Communications* **9** (2018).
- ⁵¹N. 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. TIWARI et 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 », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **18**, 411–433 (2010).
- ⁵²T. MINEMOTO et J. JULAYHI, « Buffer-less Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new transparent electrode for band offset control », in *Photovoltaic specialists conference (PVSC), 38th IEEE* (2012), p. 001577–001579.
- ⁵³M. GLOECKLER et J. SITES, « Efficiency limitations for wide-band-gap chalcopyrite solar cells », *Thin Solid Films* **480**, 241–245 (2005).
- ⁵⁴K. ORGASSA, U. RAU, Q. NGUYEN, H. WERNER SCHOCK et J. H. WERNER, « Role of the CdS buffer layer as an active optical element in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **10**, 457–463 (2002).
- ⁵⁵D. SCHMID, M. RUCKH, F. GRUNWALD et H. W. SCHOCK, « Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe₂ », *Journal of Applied Physics* **73**, 2902–2909 (1993).
- ⁵⁶P. JACKSON, R. WUERZ, D. HARISKOS, E. LOTTER, W. WITTE et M. POWALLA, « Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22,6% », *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters* **10**, 583–586 (2016).

- ⁵⁷M. J. FURLONG, M. FROMENT, M. C. BERNARD, R. CORTES, A. N. TIWARI, M. KREJCI, H. ZOGG et D. LINCOT, « Aqueous solution epitaxy of CdS layers on CuInSe₂ », *Journal of crystal growth* **193**, 114–122 (1998).
- ⁵⁸U. RAU et M. SCHMIDT, « Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells - aspects of heterojunction formation », *Thin Solid Films* **387**, 141–146 (2001).
- ⁵⁹C. KÖBLE, D. GREINER, J. KLAER, I. LAUERMANN et R. KLENK, « The role of undoped ZnO in CuInS₂ based thin film solar modules », in 24th european photovoltaic solar energy conference (EU PVSEC) (2009), p. 21–25.
- ⁶⁰R. SCHEER, L. MESSMANN-VERA, R. KLENK et H. SCHOCK, « On the role of non-doped ZnO in CIGSe solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **20**, 619–624 (2012).
- ⁶¹P. DRUDE, *The theory of optics* (Courier Corporation, 1925).
- ⁶²F. TSIN, « Développement d'un procédé sur grande surface d'électrodépôt d'oxyde de zinc comme contact avant transparent et conducteur de cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂ », thèse de doct. (Université Pierre et Marie Curie (UPMC), 2016).
- ⁶³R. KAMADA, T. YAGIOKA, S. ADACHI, A. HANDA, K. F. TAI, T. KATO et H. SUGIMOTO, « New world record Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin film solar cell efficiency beyond 22% », in Photovoltaic specialist conference (PVSC), 44th IEEE (2017), p. 1–5.
- ⁶⁴T. M. FRIEDLMEIER, P. JACKSON, A. BAUER, D. HARISKOS, O. KIOWSKI, R. WUERZ et M. POWALLA, « Improved photocurrent in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells : from 20.8% to 21.7% efficiency with CdS buffer and 21.0% Cd-free », *IEEE Journal of Photovoltaics* **5**, 1487–1491 (2015).
- ⁶⁵T. KOBAYASHI, Z. JEHL LI KAO, T. KATO, H. SUGIMOTO et T. NAKADA, « A comparative study of Cd- and Zn-compound buffer layers on Cu(In_{1-x},Ga_x)(S_y,Se_{1-y})₂ thin film solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **24**, 389–396 (2015).
- ⁶⁶S. SPIERING, A. NOWITZKI, F. KESSLER, M. IGALSON et H. ABDEL MAKSOU, « Optimization of buffer-window layer system for CIGS thin film devices with indium sulphide buffer by in-line evaporation », **144**, 544–550 (2016).
- ⁶⁷LINDAHL J, WÄTJEN J. T, HULTQVIST A, ERICSON T, EDOFF M et TÖRNDAHL T, « The effect of Zn_{1-x}Sn_xO_y buffer layer thickness in 18.0% efficient Cd-free Cu(In,Ga)Se₂ solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **21**, 1588–1597 (2013).
- ⁶⁸F. LARSSON, O. DONZEL-GARGAND, J. KELLER, M. EDOFF et T. TÖRNDAHL, « Atomic layer deposition of Zn(O,S) buffer layers for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with KF post-deposition treatment », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **183**, 8–15 (2018).
- ⁶⁹A. WACHAU, J. SCHULTE, P. AGOSTON, F. HÜBLER, A. STEIGERT, R. KLENK, F. HERGERT, H. ESCHRICHT et V. PROBST, « Sputtered Zn(O,S) buffer layers for CIGS solar modules-from lab to pilot production : sputtered Zn(O,S) buffer layers for CIGS solar modules », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **25**, 696–705 (2017).

- ⁷⁰N. NAGHAVI, S. TEMGOUA, T. HILDEBRANDT, J.-f. GUILLEMOLES et D. LINCOT, « Impact of oxygen concentration during the deposition of window layers on lowering the metastability effects in Cu(In,Ga)Se₂/CBD Zn(S,O) based solar cell », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **23**, 1820–1827 (2015).
- ⁷¹C. PLATZER-BJÖRKMAN, T. TÖRNDAHL, A. HULTQVIST, J. KESSLER et 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* **515**, 6024–6027 (2007).
- ⁷²J.-H. CHA, S.-M. KWON, J. A. BAE, S. H. YANG et C.-W. JEON, « Effect of the deposition process of window layers on the performance of CIGS solar cells », *Journal of Alloys and Compounds* **708**, 562–567 (2017).
- ⁷³B. VERMANG, J. T. WÄTJEN, V. FJÄLLSTRÖM, F. ROSTVALL, M. EDOFF, R. KOTIPALLI, F. HENRY et D. FLANDRE, « Employing si solar cell technology to increase efficiency of ultra-thin Cu(In,Ga)Se₂ solar cells », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **22**, 1023–1029 (2014).
- ⁷⁴R. L. PUURUNEN, « Surface chemistry of atomic layer deposition : a case study for the trimethylaluminum/water process », *Journal of Applied Physics* **97**, 121301 (2005).
- ⁷⁵N. SCHNEIDER et F. DONSANTI, *Atomic layer deposition (ALD) - principes généraux, matériaux et applications* (Ed. Techniques Ingénieur, 2016).
- ⁷⁶J. BACHMANN, *Atomic layer deposition in energy conversion applications* (John Wiley & Sons, 30 mai 2017), 308 p.
- ⁷⁷S. M. GEORGE, « Atomic layer deposition : an overview », *Chemical Reviews* **110**, 111–131 (2010).
- ⁷⁸T. BELMONTE, *Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse* (Ed. Techniques Ingénieur, 2010).
- ⁷⁹N. P. DASGUPTA, H. J. JUNG, O. TREJO, M. T. MCDOWELL, A. HRYCIW, M. BRONGERSMA, R. SINCLAIR et F. B. PRINZ, « Atomic layer deposition of lead sulfide quantum dots on nanowire surfaces », *Nano Letters* **11**, 934–940 (2011).
- ⁸⁰N. SCHNEIDER, M. BOUTTEMY, P. GENEVÉE, D. LINCOT et F. DONSANTI, « Deposition of ultra thin CuInS₂ absorber layers by ALD for thin film solar cells at low temperature (down to 150 °C) », *Nanotechnology* **26**, 054001 (2015).
- ⁸¹J. ELAM, Z. SECHRIST et S. GEORGE, « ZnO/Al₂O₃ nanolaminates fabricated by atomic layer deposition : growth and surface roughness measurements », *Thin Solid Films* **414**, 43–55 (2002).
- ⁸²C. GOEHRY et N. SCHNEIDER, « Chemical processes involved in atomic layer deposition of gallium sulfide : insights from theory », *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 5871–5881 (2017).
- ⁸³S. D. ELLIOTT, « Atomic-scale simulation of ALD chemistry », *Semiconductor Science and Technology* **27**, 074008 (2012).
- ⁸⁴R. L. PUURUNEN et W. VANDERVORST, « Island growth as a growth mode in atomic layer deposition : a phenomenological model », *Journal of Applied Physics* **96**, 7686–7695 (2004).

- ⁸⁵J. A. VENABLES, G. D. T. SPILLER et M. HANBUCKEN, « Nucleation and growth of thin films », *Reports on Progress in Physics* **47**, 399 (1984).
- ⁸⁶T. P. BRENNAN, P. ARDALAN, H.-B. LEE, J. R. BAKKE, I.-K. DING, M. D. MCGEHEE et S. F. BENT, « Atomic layer deposition of CdS quantum dots for solid-state quantum dot sensitized solar cells », *Advanced Energy Materials* **1**, 1169–1175 (2011).
- ⁸⁷R. VALLAT, R. GASSILLOUD, B. EYCHENNE et C. VALLÉE, « Selective deposition of Ta₂O₅ by adding plasma etching super-cycles in plasma enhanced atomic layer deposition steps », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **35**, 01B104 (2017).
- ⁸⁸G. S. OEHRLEIN, D. METZLER et C. LI, « Atomic layer etching at the tipping point : an overview », *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **4**, N5041–N5053 (2015).
- ⁸⁹H.-B.-R. LEE, M. N. MULLINGS, X. JIANG, B. M. CLEMENS et S. F. BENT, « Nucleation-controlled growth of nanoparticles by atomic layer deposition », *Chemistry of Materials* **24**, 4051–4059 (2012).
- ⁹⁰S. DANIELE, *Chimie des précurseurs pour le procédé ALD* (Ed. Techniques Ingénieur, 2016).
- ⁹¹C. S. HWANG, *Atomic layer deposition for semiconductors* (Springer US, Boston, MA, 2014).
- ⁹²I. NUTA et E. BLANQUET, *Evaluation thermodynamique des précurseurs ALD* (Ed. Techniques Ingénieur, 2016).
- ⁹³J. S. CHICKOS et W. E. ACREE, « Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds, 1880–2002 », *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **32**, 519–878 (2003).
- ⁹⁴J. KOOLS, *Réacteurs ALD* (Ed. Techniques Ingénieur, 2016).
- ⁹⁵D. MUÑOZ-ROJAS, *Dépôts par couche atomique spatiale (SALD)* (Ed. Techniques Ingénieur, 2016).
- ⁹⁶J. A. van DELFT, D. GARCIA-ALONSO et W. M. M. KESSELS, « Atomic layer deposition for photovoltaics : applications and prospects for solar cell manufacturing », *Semiconductor Science and Technology* **27**, 074002 (2012).
- ⁹⁷P. POODT, D. C. CAMERON, E. DICKEY, S. M. GEORGE, V. KUZNETSOV, G. N. PARSONS, F. ROOZEBOOM, G. SUNDARAM et A. VERMEER, « Spatial atomic layer deposition : a route towards further industrialization of atomic layer deposition », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **30**, 010802 (2011).
- ⁹⁸C. FRIJTERS, P. J. BOLT, P. POODT, R. KNAAPEN, J. van den BRINK, M. RUTH, D. BREMAUD et A. ILLIBERI, « Atmospheric spatial atomic-layer-deposition of Zn(O,S) buffer layer for flexible Cu(In,Ga)Se₂ solar cells : from lab-scale to large area roll to roll processing », in *Photovoltaic specialists conference (PVSC)*, 43rd IEEE (2016), p. 1449–1451.
- ⁹⁹R. L. PUURUNEN, « A short history of atomic layer deposition : tuomo suntola's atomic layer epitaxy : a short history of atomic layer », *Chemical Vapor Deposition* **20**, 332–344 (2014).

- ¹⁰⁰E. AHVENNIEMI, A. R. AKBASHEV, S. ALI, M. BECHELANY, M. BERDOVA, S. BOYADJIEV, D. C. CAMERON, R. CHEN, M. CHUBAROV, V. CREMERS, A. DEVI, V. DROZD, L. ELNIKOVA, G. GOTTARDI, K. GRIGORAS, D. M. HAUSMANN, C. S. HWANG, S.-H. JEN, T. KALLIO, J. KANERVO, I. KHMELNITSKIY, D. H. KIM, L. KLIBANOV, Y. KOSHTYAL, A. O. I. KRAUSE, J. KUHS, I. KÄRKKÄNEN, M.-L. KÄÄRIÄINEN, T. KÄÄRIÄINEN, L. LAMAGNA, A. A. ŁAPICKI, M. LESKELÄ, H. LIPANEN, J. LYYTINEN, A. MALKOV, A. MALYGIN, A. MENNAD, C. MILITZER, J. MOLARIUS, M. NOREK, Ç. ÖZGIT-AKGÜN, M. PANOV, H. PEDERSEN, F. PIALLAT, G. POPOV, R. L. PUURUNEN, G. RAMPENBERG, R. H. A. RAS, E. RAUWEL, F. ROOZEBOOM, T. SAJAVAARA, H. SALAMI, H. SAVIN, N. SCHNEIDER, T. E. SEIDEL, J. SUNDQVIST, D. B. SUYATIN, T. TÖRNDAHL, J. R. van OMMEN, C. WIEMER, O. M. E. YLIVAARA et O. YURKEVICH, « Review article : recommended reading list of early publications on atomic layer deposition - outcome of the “virtual project on the history of ALD” », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **35**, 010801 (2017).
- ¹⁰¹T. SUNTOLA et J. ANTSON, « Method for producing compound thin films. », brev. amér. 4058430 A (1977).
- ¹⁰²T. MAINDRON et M. BEDJAOUI, *Encapsulation des diodes organiques électroluminescentes et microbatteries par ALD*, Ed. Techniques Ingénieur (2016).
- ¹⁰³X. MENG, X. WANG, D. GENG, C. OZGIT-AKGUN, N. SCHNEIDER et J. W. ELAM, « Atomic layer deposition for nanomaterial synthesis and functionalization in energy technology », *Materials Horizons* **4**, 133–154 (2017).
- ¹⁰⁴I. J. RAAIJMAKERS, « Current and future applications of ALD in micro-electronics », *ECS Transactions* **41**, 3–17 (2011).
- ¹⁰⁵M. GROS-JEAN et A. MANTOUX, *ALD en microélectronique. applications, équipements et productivité* (Ed. Techniques Ingénieur, 2016).
- ¹⁰⁶C. MARICHY et M. BECHELANY, *ALD pour des applications capteurs, biocapteurs et membranes* (Ed. Techniques Ingénieur, 2016).
- ¹⁰⁷J. R. BAKKE, K. L. PICKRAHN, T. P. BRENNAN et S. F. BENT, « Nanoengineering and interfacial engineering of photovoltaics by atomic layer deposition », *Nanoscale* **3**, 3482 (2011).
- ¹⁰⁸W. NIU, X. LI, S. K. KARUTURI, D. W. FAM, H. FAN, S. SHRESTHA, L. H. WONG et A. I. Y. TOK, « Applications of atomic layer deposition in solar cells », *Nanotechnology* **26**, 064001 (2015).
- ¹⁰⁹L. SANTINACCI, *Utilisation de l'ALD pour la photoélectrolyse de l'eau*, Ed. Techniques Ingénieur (2016).
- ¹¹⁰M. CASSIR, D. DALLEL, A. MELENDEZ-CEBALLOS, M.-H. CHAVANNE et A. RINGUEDE, *ALD pour les piles à combustible à haute température*, Ed. Techniques Ingénieur (2016).
- ¹¹¹A. F. PALMSTROM, P. K. SANTRA et S. F. BENT, « Atomic layer deposition in nanostructured photovoltaics : tuning optical, electronic and surface properties », *Nanoscale* **7**, 12266–12283 (2015).
- ¹¹²J.-S. PARK, H. CHAE, H. K. CHUNG et S. I. LEE, « Thin film encapsulation for flexible AM-OLED : a review », *Semiconductor Science and Technology* **26**, 034001 (2011).

- ¹¹³H. T. C. L. [CN], « Procédé permettant de former un diélectrique de grille sur une surface de graphène et de produire un transistor. », brev. WO2017096626 (15 juin 2017).
- ¹¹⁴D. BLANC PELISSIER et N. SCHNEIDER, *ALD pour les cellules photovoltaïques* (Ed. Techniques Ingénieur, 2016).
- ¹¹⁵L. MA, R. B. NUWAYHID, T. WU, Y. LEI, K. AMINE et J. LU, « Atomic layer deposition for lithium-based batteries », *Advanced Materials Interfaces* **3**, 1600564 (2016).
- ¹¹⁶A. H. BROZENA, C. J. OLDHAM et G. N. PARSONS, « Atomic layer deposition on polymer fibers and fabrics for multifunctional and electronic textiles », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **34**, 010801 (2016).
- ¹¹⁷G. N. PARSONS, H. G. KEVIN, J. C. SPAGNOLA et P. QING, « Procédé de modification de polymères, de fibres et de supports textiles », brev. WO2009070574 (N. C. S. UNIVERSITY, 4 juin 2009).
- ¹¹⁸B. J. O'NEILL, D. H. K. JACKSON, J. LEE, C. CANLAS, P. C. STAIR, C. L. MARSHALL, J. W. ELAM, T. F. KUECH, J. A. DUMESIC et G. W. HUBER, « Catalyst design with atomic layer deposition », *ACS Catalysis* **5**, 1804–1825 (2015).
- ¹¹⁹S. A. SKOOG, J. W. ELAM et R. J. NARAYAN, « Atomic layer deposition : medical and biological applications », *International Materials Reviews* **58**, 113–129 (2013).
- ¹²⁰M. MAKELA, P. SOININEN et S. SNECK, « Protective coating of silver », brev. europ. 2468921A1 (BENEQ, 11 nov. 2014).
- ¹²¹A. E. MARQUARDT, E. M. BREITUNG, T. DRAYMAN-WEISSER, G. GATES et R. J. PHANEUF, « Protecting silver cultural heritage objects with atomic layer deposited corrosion barriers », *Heritage Science* **3**, 37 (2015).
- ¹²²R. W. JOHNSON, A. HULTQVIST et S. F. BENT, « A brief review of atomic layer deposition : from fundamentals to applications », *Materials Today* **17**, 236–246 (2014).
- ¹²³E. ALVARO et A. YANGUAS-GIL, « Characterizing the field of atomic layer deposition : authors, topics, and collaborations », *PloS one* **13**, e0189137 (2018).
- ¹²⁴J. SCHMIDT, F. WERNER, B. VEITH, D. ZIELKE, R. BOCK, V. TIBA, P. POODT, F. ROOZEBOOM, A. LI, A. CUEVAS et al., « Industrially relevant Al₂O₃ deposition techniques for the surface passivation of Si solar cells », in *Proceedings of the 25th european photovoltaic solar energy conference (EU PVSEC)* (2010), p. 1130–1133.
- ¹²⁵R. GORTZEN, *Translating 2nd generation InPassion ALD into significant financial gains* (SoLayTec, 2016).
- ¹²⁶I. W. GROUP, *International technology roadmap for photovoltaic (ITRPV) - results 2016, including maturity report - eight edition* (sept. 2017).
- ¹²⁷B. VERMANG, H. GOVERDE, A. URUENA, A. LORENZ, E. CORNAGLIOTTI, A. ROTHSCHILD, J. JOHN, J. POORTMANS et R. MERTENS, « Blistering in ALD Al₂O₃ passivation layers as rear contacting for local Al BSF Si solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **101**, 204–209 (2012).

- ¹²⁸B. MACCO, D. DELIGIANNIS, S. SMIT, R. VAN SWAAIJ, M. ZEMAN et W. M. M. KESSELS, « Influence of transparent conductive oxides on passivation of a-Si:H/c-Si heterojunctions as studied by atomic layer deposited Al-doped ZnO », *Semiconductor Science and Technology* **29**, 122001 (2014).
- ¹²⁹A. DIP, G. M. ELDALLAL, P. C. COLTER, N. HAYAFUJI et S. M. BEDAIR, « Atomic layer epitaxy of GaAs with a 2 $\mu\text{m}/\text{h}$ growth rate », *Applied physics letters* **62**, 2378–2380 (1993).
- ¹³⁰N. HAYAFUJI, G. M. ELDALLAL, A. DIP, P. C. COLTER, N. A. EL-MASRY et S. M. BEDAIR, « Atomic layer epitaxy of device quality AlGaAs and AlAs », *Applied surface science* **82**, 18–22 (1994).
- ¹³¹E. THIMSEN, S. C. RIHA, S. V. BARYSHEV, A. B. MARTINSON, J. W. ELAM et M. J. PELLIN, « Atomic layer deposition of the quaternary chalcogenide $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ », *Chemistry of Materials* **24**, 3188–3196 (2012).
- ¹³²M. PESSA, P. HUTTUNEN et M. A. HERMAN, « Atomic layer epitaxy and characterization of CdTe films grown on CdTe (110) substrates », *Journal of Applied Physics* **54**, 6047–6050 (1983).
- ¹³³S. SINHA, D. K. NANDI, S.-H. KIM et J. HEO, « Atomic-layer-deposited buffer layers for thin film solar cells using earth-abundant absorber materials : a review », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **176**, 49–68 (2018).
- ¹³⁴J. LÖCKINGER, S. NISHIWAKI, T. P. WEISS, B. BISSIG, Y. E. ROMANYUK, S. BUECHELER et A. N. TIWARI, « TiO_2 as intermediate buffer layer in $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **174**, 397–404 (2018).
- ¹³⁵P. F. CARCIA, R. S. MCLEAN et S. HEGEDUS, « Encapsulation of $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ solar cell with Al_2O_3 thin-film moisture barrier grown by atomic layer deposition », *Solar energy materials and Solar cells* **94**, 2375–2378 (2010).
- ¹³⁶V. ZARDETTO, B. L. WILLIAMS, A. PERROTTA, F. DI GIACOMO, M. A. VERHEIJEN, R. ANDRIESEN, W. M. M. KESSELS et M. CREATORE, « Atomic layer deposition for perovskite solar cells : research status, opportunities and challenges », *Sustainable Energy & Fuels* **1**, 30–55 (2017).
- ¹³⁷A. HULTQVIST, K. AITOLA, K. SVEINBJÖRNSSON, Z. SAKI, F. LARSSON, T. TÖRNDAHL, E. JOHANSSON, G. BOSCHLOO et M. EDOFF, « Atomic layer deposition of electron selective SnO_x and ZnO films on mixed halide perovskite : compatibility and performance », *ACS Applied Materials & Interfaces* **9**, 29707–29716 (2017).
- ¹³⁸H. M. YATES, M. AFZAAL, A. WALTER, J. L. HODGKINSON, S.-J. MOON, D. SACCHETTO, M. BRÄUNINGER, B. NIESEN, S. NICOLAY, M. MCCARTHY, M. E. PEMBLE, I. M. POVEY et C. BALLIF, « Progression towards high efficiency perovskite solar cells via optimisation of the front electrode and blocking layer », *Journal of Materials Chemistry C* **4**, 11269–11277 (2016).
- ¹³⁹B. MACCO, Y. WU, D. VANHEMEL et W. M. M. KESSELS, « High mobility In_2O_3 :H transparent conductive oxides prepared by atomic layer deposition and solid phase crystallization », *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters* **8**, 987–990 (2014).

- ¹⁴⁰C.-Y. CHANG, K.-T. LEE, W.-K. HUANG, H.-Y. SIAO et Y.-C. CHANG, « High-performance, air-stable, low-temperature processed semitransparent perovskite solar cells enabled by atomic layer deposition », *Chemistry of Materials* **27**, 5122–5130 (2015).
- ¹⁴¹C.-Y. CHANG, C.-T. CHOU, Y.-J. LEE, M.-J. CHEN et F.-Y. TSAI, « Thin-film encapsulation of polymer-based bulk-heterojunction photovoltaic cells by atomic layer deposition », *Organic Electronics* **10**, 1300–1306 (2009).
- ¹⁴²D. H. KIM, M. D. LOSEGO, Q. PENG et G. N. PARSONS, « Atomic layer deposition for sensitized solar cells : recent progress and prospects », *Advanced Materials Interfaces* **3**, 1600354 (2016).
- ¹⁴³J. LUO, S. K. KARUTURI, L. LIU, L. T. SU, A. I. Y. TOK et H. J. FAN, « Homogeneous photosensitization of complex TiO₂ nanostructures for efficient solar energy conversion », *Scientific Reports* **2**, 451 (2012).
- ¹⁴⁴C. PLATZER-BJÖRKMAN, T. TÖRNDAHL, D. ABOU-RAS, J. MALMSTRÖM, J. KESSLER et 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 », *Journal of Applied Physics* **100**, 044506 (2006).
- ¹⁴⁵Y. OHTAKE, K. KUSHIYA, M. ICHIKAWA, A. YAMADA et M. KONAGAI, « Polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells with ZnSe buffer layers », *Japanese journal of applied physics* **34**, 5949–5955 (1995).
- ¹⁴⁶N. NAGHAVI, S. SPIERING, M. POWALLA, B. CAVANA et D. LINCOT, « High-efficiency copper indium gallium diselenide (CIGS) solar cells with indium sulfide buffer layers deposited by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD) », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **11**, 437–443 (2003).
- ¹⁴⁷P. GENEVÉE, A. DARGA, C. LONGEAUD, D. LINCOT et F. DONSANTI, « Atomic layer deposition of ZnIn_xS_y buffer layers for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells », *Journal of Renewable and Sustainable Energy* **7**, 013116 (2015).
- ¹⁴⁸C. BUGOT, N. SCHNEIDER, M. BOUTTEMY, A. ETCHEBERRY, D. LINCOT et F. DONSANTI, « Study of atomic layer deposition of indium oxy-sulfide films for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells », *Thin Solid Films* **582**, 340–344 (2015).
- ¹⁴⁹T. TÖRNDAHL, A. HULTQVIST, C. PLATZER-BJÖRKMAN et M. EDOFF, « Growth and characterization of ZnO-based buffer layers for CIGS solar cells », in *Proceedings SPIE 7603, oxide-based materials and devices* (2010), p. 76030D.
- ¹⁵⁰C. BUGOT, N. SCHNEIDER, M. JUBAULT, D. LINCOT et F. DONSANTI, « 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 & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **33**, 01A151 (2015).
- ¹⁵¹E. B. YOUSFI, B. WEINBERGER, F. DONSANTI, P. COWACHE et D. LINCOT, « Atomic layer deposition of zinc oxide and indium sulfide layers for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells », *Thin Solid Films* **387**, 29–32 (2001).
- ¹⁵²D. GARCIA-ALONSO, S. E. POTTS, C. a. a. van HELVOIRT, M. a. VERHEIJEN et W. M. M. KESSELS, « Atomic layer deposition of B-doped ZnO using triisopropyl borate as the boron precursor and comparison with Al-doped ZnO », *Journal of Materials Chemistry C* **3**, 3095–3107 (2015).

- ¹⁵³B. VERMANG, V. FJÄLLSTRÖM, J. PETERSSON, P. SALOMÉ et M. EDOFF, « Development of rear surface passivated Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with nano-sized local rear point contacts », *Solar Energy Materials and Solar cells* **117**, 505–511 (2013).
- ¹⁵⁴SINSERMUSAKUL PRASERT, SUN LEIZHI, LEE SANG WOON, PARK HELEN HEJIN, KIM SANG BOK, YANG CHUANXI et GORDON ROY G, « Overcoming efficiency limitations of SnS-based solar cells », *Advanced Energy Materials* **4**, 1400496 (2014).
- ¹⁵⁵S. C. RIHA, A. A. KOEGEL, J. D. EMERY, M. J. PELLIN et A. B. F. MARTINSON, « Low-temperature atomic layer deposition of CuSbS₂ for thin-film photovoltaics », *ACS Applied Materials & Interfaces* **9**, 4667–4673 (2017).
- ¹⁵⁶M. NANU, L. REIJNEN, B. MEESTER, J. SCHOONMAN et A. GOOSSENS, « CuInS₂ thin films deposited by ALD », *Chemical Vapor Deposition* **10**, 45–49 (2004).
- ¹⁵⁷M. NANU, J. SCHOONMAN et A. GOOSSENS, « Solar-energy conversion in TiO₂/CuInS₂ nanocomposites », *Advanced Functional Materials* **15**, 95–100 (2005).
- ¹⁵⁸B. M. SAGER, M. R. ROSCHEISEN et C. LEIDHOLM, « Formation of CIGS absorber layer materials using atomic layer deposition and high throughput surface treatments on coiled flexible substrates. », brev. amér. 20110189815A1 (N. INC, 19 fév. 2004).
- ¹⁵⁹LES ECHOS INVESTIR, « Matières premières », (2018).
- ¹⁶⁰S. S. E. P. LTD, « Singapore solar index - forward polysilicon pricing », **2** (2018).
- ¹⁶¹E. COMMISSION, *Study on the review of the list of critical raw materials 2017 - critical raw materials factsheets* (2017).
- ¹⁶²F. TSIN, A. VENEROSY, J. VIDAL, S. COLLIN, J. CLATOT, L. LOMBEZ, M. PAIRE, S. BORENSZTAJN, C. BROUSSILLOU, P. P. GRAND, S. JAIME, D. LINCOT et J. ROUSSET, « Electrodeposition of ZnO window layer for an all-atmospheric fabrication process of chalcogenide solar cell », *Scientific Reports* **5**, 8961 (2015).
- ¹⁶³G. M. KIMBALL, N. MACKIE, M. PARKER et A. BAYMAN, « Evaluation of micro- and nanoscale uniformity in all-PVD Cu(In,Ga)Se₂ solar cells », in *Photovoltaic specialist conference (PVSC), 40th IEEE* (juin 2014), p. 2771–2774.
- ¹⁶⁴E. 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 à flux alternés (ALE) : etude par microgravimétrie à quartz et application à la réalisation des cellules solaires à base de Cu(In,Ga)Se₂ », thèse de doct. (Université Pierre et Marie Curie (UPMC), 2000).
- ¹⁶⁵L. DUCLAUX, F. DONSANTI, J. VIDAL, M. BOUTTEMY, N. SCHNEIDER et N. NAGHAVI, « Simulation and growing study of Cu-Al-S thin films deposited by atomic layer deposition », *Thin Solid Films* **594**, 232–237 (2015).
- ¹⁶⁶F. DONSANTI, « Comparaison de procédés de dépôt de couches minces semiconductrices à partir de précurseurs organométalliques. cas des réacteurs ALCVD et réacteur plasma diode hors équilibre (PACVD). », thèse de doct. (Université Pierre et Marie Curie (UPMC), 2003).
- ¹⁶⁷S. LI, « Optimization of precursor pulsing in ALD », Thèse de Master (Helsinki University of Technology, 2008).

- ¹⁶⁸T. PAUपोर्टÉ et D. LINCOT, *Microbalance à cristal de quartz* (Ed. Techniques Ingénieur, 2006).
- ¹⁶⁹J.-M. FRIEDT, « Introduction à la microbalance à quartz : aspects théoriques et expérimentaux », *Bulletin de l'Union de Physiciens* **97**, 429–440 (2003).
- ¹⁷⁰K. KNAPAS et M. RITALA, « In situ studies on reaction mechanisms in atomic layer deposition », *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **38**, 167–202 (2013).
- ¹⁷¹K. KNAPAS et M. RITALA, « In situ reaction mechanism studies on atomic layer deposition of Ir and IrO₂ from Ir(acac)₃ », *Chemistry of Materials* **23**, 2766–2771 (2011).
- ¹⁷²X. MENG, J. A. LIBERA, T. T. FISTER, H. ZHOU, J. K. HEDLUND, P. FENTER et J. W. ELAM, « Atomic layer deposition of gallium sulfide films using hexakis(dimethylamido)digallium and hydrogen sulfide », *Chemistry of Materials* **26**, 1029–1039 (2014).
- ¹⁷³A. J. MACKUS, C. MACISAAC, W.-H. KIM et S. F. BENT, « Incomplete elimination of precursor ligands during atomic layer deposition of zinc-oxide, tin-oxide, and zinc-tin-oxide », *The Journal of Chemical Physics* **146**, 052802 (2017).
- ¹⁷⁴S. SINHA, N. MAHULI et S. K. SARKAR, « Atomic layer deposition of aluminum sulfide thin films using trimethylaluminum and hydrogen sulfide », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **33**, 01A139 (2015).
- ¹⁷⁵E. LANGEREIS, S. B. S. HEIL, H. C. M. KNOOPS, W. KEUNING, M. C. M. VAN DE SANDEN et W. M. M. KESSELS, « In situ spectroscopic ellipsometry as a versatile tool for studying atomic layer deposition », *Journal of Physics D : Applied Physics* **42**, 073001 (2009).
- ¹⁷⁶J. DENDOoven, E. SOLANO, M. M. MINJAUW, K. V. d. KERCKHOVE, A. COATI, E. FONDA, G. PORTALE, Y. GARREAU et C. DETAVERNIER, « Mobile setup for synchrotron based in situ characterization during thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition », *Review of Scientific Instruments* **87**, 113905 (2016).
- ¹⁷⁷J. DENDOoven, S. PULINTHANATHU SREE, K. DE KEYSER, D. DEDUYTSCHÉ, J. A. MARTENS, K. F. LUDWIG et C. DETAVERNIER, « In situ x-ray fluorescence measurements during atomic layer deposition : nucleation and growth of TiO₂ on planar substrates and in nanoporous films », *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 6605–6610 (2011).
- ¹⁷⁸K. DEVLOO-CASIER, J. DENDOoven, K. F. LUDWIG, G. LEKENS, J. D'HAEN et C. DETAVERNIER, « In situ synchrotron based x-ray fluorescence and scattering measurements during atomic layer deposition : initial growth of HfO₂ on Si and Ge substrates », *Applied Physics Letters* **98**, 231905 (2011).
- ¹⁷⁹R. BOICHOT, L. TIAN, M.-I. RICHARD, A. CRISCI, A. CHAKER, V. CANTELLI, S. COINDEAU, S. LAY, T. OULED et C. GUICHET, « Evolution of crystal structure during the initial stages of ZnO atomic layer deposition », *Chemistry of Materials* **28**, 592–600 (2016).
- ¹⁸⁰M. AMLOUK, M. B. SAID, N. KAMOUN, S. BELGACEM, N. BRUNET et D. BARJON, « Acoustic properties of bêta-In₂S₃ thin films prepared by spray », *Japanese journal of applied physics* **38**, 26 (1999).

- ¹⁸¹KURT J. LESKER, *Manuel opératoire de la QCM FTC-2800 - base de données des paramètres matériaux (densité, z)*, 2009.
- ¹⁸²A. RAHTU, T. ALARANTA et M. RITALA, « In situ quartz crystal microbalance and quadrupole mass spectrometry studies of atomic layer deposition of aluminum oxide from trimethylaluminum and water », *Langmuir* **17**, 6506–6509 (2001).
- ¹⁸³J. W. ELAM, M. D. GRONER et S. M. GEORGE, « Viscous flow reactor with quartz crystal microbalance for thin film growth by atomic layer deposition », *Review of Scientific Instruments* **73**, 2981–2987 (2002).
- ¹⁸⁴J. W. ELAM et S. M. GEORGE, « Growth of ZnO/Al₂O₃ alloy films using atomic layer deposition techniques », *Chemistry of Materials* **15**, 1020–1028 (2003).
- ¹⁸⁵M. D. GRONER, F. H. FABREGUETTE, J. W. ELAM et S. M. GEORGE, « Low-temperature Al₂O₃ atomic layer deposition », *Chemistry of Materials* **16**, 639–645 (2004).
- ¹⁸⁶Z. GAO, F. WU, Y. MYUNG, R. FEI, R. KANJOLIA, L. YANG et P. BANERJEE, « Standing and sitting adlayers in atomic layer deposition of ZnO », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **34**, 01A143 (2016).
- ¹⁸⁷Ü. ÖZGÜR, Y. I. ALIVOV, C. LIU, A. TEKE, M. A. RESHCHIKOV, S. DOĞAN, V. AVRUTIN, S.-J. CHO et H. MORKOÇ, « A comprehensive review of ZnO materials and devices », *Journal of Applied Physics* **98**, 041301 (2005).
- ¹⁸⁸C. JAGADISH et S. J. PEARTON, *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures : processing, properties, and applications* (Elsevier, 22 nov. 2006), 600 p.
- ¹⁸⁹K. ELLMER, A. KLEIN et B. RECH, *Transparent conductive zinc oxide : basics and applications in thin film solar cells* (Springer Series in Materials Science, New York, 29 déc. 2007), 453 p.
- ¹⁹⁰K. ELLMER et A. BIKOWSKI, « Intrinsic and extrinsic doping of ZnO and ZnO alloys », *Journal of Physics D : Applied Physics* **49**, 413002 (2016).
- ¹⁹¹L. DING, S. NICOLAY, J. STEINHAUSER, U. KROLL et C. BALLIF, « Relaxing the conductivity/transparency trade-off in MOCVD ZnO thin films by hydrogen plasma », *Advanced Functional Materials* **23**, 5177–5182 (2013).
- ¹⁹²H. AGURA, A. SUZUKI, T. MATSUSHITA, T. AOKI et M. OKUDA, « Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition », *Thin Solid Films* **445**, 263–267 (2003).
- ¹⁹³M. OHYAMA, H. KOZUKA et T. YOKO, « Sol-gel preparation of transparent and conductive aluminum-doped zinc oxide films with highly preferential crystal orientation », *Journal of the American Ceramic Society* **81**, 1622–1632 (1998).
- ¹⁹⁴K. RAVICHANDRAN, N. JABENA BEGUM, S. SNEGA et B. SAKTHIVEL, « Properties of sprayed aluminum-doped zinc oxide films - a review », *Materials and Manufacturing Processes* **31**, 1411–1423 (2016).
- ¹⁹⁵T. TYNELL, R. OKAZAKI, I. TERASAKI, H. YAMAUCHI et M. KARPPINEN, « Electron doping of ALD-grown ZnO thin films through Al and P substitutions », *Journal of Materials Science* **48**, 2806–2811 (2013).

- ¹⁹⁶A. ILLIBERI, R. SCHERPENBORG, Y. WU, F. ROOZEBOOM et P. POODT, « Spatial atmospheric atomic layer deposition of $\text{Al}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ », *ACS Applied Materials & Interfaces* **5**, 13124–13128 (2013).
- ¹⁹⁷M. JOHNSON, S. FUJITA, W. ROWLAND, W. HUGHES, J. COOK Jr. et J. SCHETZINA, « MBE growth and properties of ZnO on sapphire and SiC substrates », *Journal of Electronic Materials* **25**, 699–700 (1996).
- ¹⁹⁸J. L. VOSSEN, « Glow discharge phenomena in plasma etching and plasma deposition », *Journal of the Electrochemical Society* **126**, 319–324 (1979).
- ¹⁹⁹F. LARSSON, J. KELLER, M. EDOFF et T. TÖRNDAHL, « Evaluation of different intrinsic ZnO and transparent conducting oxide layer combinations in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells », *Thin Solid Films* **633**, 235–238 (2017).
- ²⁰⁰Y. E. ROMANYUK, H. HAGENDORFER, P. STÜCHELI, P. FUCHS, A. R. UHL, C. M. SUTTER-FELLA, M. WERNER, S. HAASS, J. STÜCKELBERGER, C. BROUSSILLOU, P.-P. GRAND, V. BERMUDEZ et A. N. TIWARI, « All solution-processed chalcogenide solar cells - from single functional layers towards a 13.8% efficient CIGS device », *Advanced Functional Materials* **25**, 12–27 (2015).
- ²⁰¹E. B. YOUSFI, T. ASIKAINEN, V. PIETU, P. COWACHE, M. POWALLA et D. LINCOT, « Cadmium-free buffer layers deposited by atomic layer epitaxy for copper indium diselenide solar cells », *Thin Solid Films* **361-362**, 183–186 (2000).
- ²⁰²S. STATE, *Wurtzite polyhedra - public*, 2006.
- ²⁰³S. C. ABRAHAMS et J. L. BERNSTEIN, « Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO », *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **25**, 1233–1236 (1969).
- ²⁰⁴A. JANOTTI et C. G. V. d. WALLE, « Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor », *Reports on Progress in Physics* **72**, 126501 (2009).
- ²⁰⁵T. TYNELL et M. KARPPINEN, « Atomic layer deposition of ZnO : a review », *Semiconductor Science and Technology* **29**, 043001 (2014).
- ²⁰⁶H. YOSHIKAWA et S. ADACHI, « Optical constants of ZnO », *Japanese Journal of Applied Physics* **36**, 6237 (1997).
- ²⁰⁷E. B. YOUSFI, J. FOUACHE et D. LINCOT, « Study of atomic layer epitaxy of zinc oxide by in-situ quartz crystal microgravimetry », *Applied Surface Science* **153**, 223–234 (2000).
- ²⁰⁸J. D. FERGUSON, A. W. WEIMER et S. M. GEORGE, « Surface chemistry and infrared absorbance changes during ZnO atomic layer deposition on ZrO₂ and BaTiO₃ particles », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **23**, 118–125 (2005).
- ²⁰⁹P. BANERJEE, W.-J. LEE, K.-R. BAE, S. B. LEE et G. W. RUBLOFF, « Structural, electrical, and optical properties of atomic layer deposition Al-doped ZnO films », *Journal of Applied Physics* **108**, 043504 (2010).
- ²¹⁰C. H. AHN, S. Y. LEE et H. K. CHO, « Influence of growth temperature on the electrical and structural characteristics of conductive Al-doped ZnO thin films grown by atomic layer deposition », *Thin Solid Films* **545**, 106–110 (2013).

- ²¹¹S. YOSHIOKA, F. OBA, R. HUANG, I. TANAKA, T. MIZOGUCHI et T. YAMAMOTO, « Atomic structures of supersaturated ZnO–Al₂O₃ solid solutions », *Journal of Applied Physics* **103**, 014309 (2008).
- ²¹²J. W. ELAM, D. ROUTKEVITCH et S. M. GEORGE, « Properties of ZnO/Al₂O₃ alloy films grown using atomic layer deposition techniques », *Journal of the Electrochemical Society* **150**, G339–G347 (2003).
- ²¹³K. ELLMER et R. MIENTUS, « Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides : a comparative study of zinc oxide and indium oxide », *Thin Solid Films* **516**, 4620–4627 (2008).
- ²¹⁴M. THEELEN, T. BOUMANS, F. STEGEMAN, F. COLBERTS, A. ILLIBERI, J. van BERKUM, N. BARREAU, Z. VROON et M. ZEMAN, « Physical and chemical degradation behavior of sputtered aluminum doped zinc oxide layers for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells », *Thin Solid Films* **550**, 530–540 (2014).
- ²¹⁵D.-J. LEE, J.-Y. KWON, S.-H. KIM, H.-M. KIM et K.-B. KIM, « Effect of Al distribution on carrier generation of atomic layer deposited Al-doped ZnO films », *Journal of the Electrochemical Society* **158**, 277–281 (2011).
- ²¹⁶P. GENEVÉE, F. DONSANTI, G. RENOUE et D. LINCOT, « Study of the aluminum doping of zinc oxide films prepared by atomic layer deposition at low temperature », *Applied Surface Science* **264**, 464–469 (2013).
- ²¹⁷H. K. PARK, B. S. YANG, S. PARK, M. S. KIM, J. C. SHIN et J. HEO, « Purge-time-dependent growth of ZnO thin films by atomic layer deposition », *Journal of Alloys and Compounds* **605**, 124–130 (2014).
- ²¹⁸H. YUAN, B. LUO, D. YU, A.-j. CHENG, S. A. CAMPBELL et W. L. GLADFELTER, « Atomic layer deposition of Al-doped ZnO films using ozone as the oxygen source : a comparison of two methods to deliver aluminum », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **30**, 01A138 (2012).
- ²¹⁹X. QIAN, Y. CAO, B. GUO, H. ZHAI et A. LI, « Atomic layer deposition of Al-doped ZnO films using aluminum isopropoxide as the Al precursor », *Chemical Vapor Deposition* **19**, 180–185 (2013).
- ²²⁰M. LI, X. QIAN, A.-D. LI, Y.-Q. CAO, H.-F. ZHAI et D. WU, « A comparative study of growth and properties of atomic layer deposited transparent conductive oxide of Al doped ZnO films from different Al precursors », *Thin Solid Films* **646**, 126–131 (2018).
- ²²¹Y. WU, S. E. POTTS, P. M. HERMKENS, H. C. M. KNOOPS, F. ROOZEBOOM et W. M. M. KESSELS, « Enhanced doping efficiency of Al-doped ZnO by atomic layer deposition using dimethylaluminum isopropoxide as an alternative aluminum precursor », *Chemistry of Materials* **25**, 4619–4622 (2013).
- ²²²M.-L. LIN, J.-M. HUANG, C.-S. KU, C.-M. LIN, H.-Y. LEE et J.-Y. JUANG, « High mobility transparent conductive Al-doped ZnO thin films by atomic layer deposition », *Journal of Alloys and Compounds* **727**, 565–571 (2017).
- ²²³Y.-J. CHOI, S. C. GONG, D. C. JOHNSON, S. GOLLEDGE, G. Y. YEOM et H.-H. PARK, « Characteristics of the electromagnetic interference shielding effectiveness of Al-doped ZnO thin films deposited by atomic layer deposition », *Applied Surface Science* **269**, 92–97 (2013).

- ²²⁴J.-M. HUANG, C.-S. KU, C.-M. LIN, S.-Y. CHEN et H.-Y. LEE, « In situ Al-doped ZnO films by atomic layer deposition with an interrupted flow », *Materials Chemistry and Physics* **165**, 245–252 (2015).
- ²²⁵J. Y. KIM, Y.-J. CHOI, H.-H. PARK, S. GOLLEDGE et D. C. JOHNSON, « Effective atomic layer deposition procedure for Al-dopant distribution in ZnO thin films », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **28**, 1111 (2010).
- ²²⁶J.-S. NA, Q. PENG, G. SCAREL et G. N. PARSONS, « Role of gas doping sequence in surface reactions and dopant incorporation during atomic layer deposition of Al-doped ZnO », *Chemistry of Materials* **21**, 5585–5593 (2009).
- ²²⁷J.-S. NA, G. SCAREL et G. N. PARSONS, « In situ analysis of dopant incorporation, activation, and film growth during thin film ZnO and ZnO :Al atomic layer deposition », *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 383–388 (2010).
- ²²⁸E. B. POLLOCK et R. J. LAD, « Influence of dosing sequence and film thickness on structure and resistivity of Al-ZnO films grown by atomic layer deposition », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **32**, 041516 (2014).
- ²²⁹R. C. WEAST, M. J. ASTLE et W. H. BEYER, *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data* (CRC Press, 1983), 2303 p.
- ²³⁰Y. WU, A. D. GIDDINGS, M. A. VERHEIJEN, B. MACCO, T. J. PROSA, D. J. LARSON, F. ROOZEBOOM et W. M. M. KESSELS, « Dopant distribution in atomic layer deposited ZnO :Al films visualized by transmission electron microscopy and atom probe tomography », *Chemistry of Materials* **30**, 1209–1217 (2018).
- ²³¹C.-H. ZHAI, R.-J. ZHANG, X. CHEN, Y.-X. ZHENG, S.-Y. WANG, J. LIU, N. DAI et L.-Y. CHEN, « Effects of Al doping on the properties of ZnO thin films deposited by atomic layer deposition », *Nanoscale research letters* **11**, 407 (2016).
- ²³²A. YANGUAS-GIL, K. E. PETERSON et J. W. ELAM, « Controlled dopant distribution and higher doping efficiencies by surface-functionalized atomic layer deposition », *Chemistry of Materials* **23**, 4295–4297 (2011).
- ²³³J. I. PANKOVE, *Optical processes in semiconductors* (Dover Publications, Inc, New York, 1971), 454 p.
- ²³⁴E. BURSTEIN, « Anomalous optical absorption limit in InSb », *Physical Review* **93**, 632–633 (1954).
- ²³⁵J. TAUC, R. GRIGOROVICI et A. VANCU, « Optical properties and electronic structure of amorphous germanium », *physica status solidi (b)* **15**, 627–637 (1966).
- ²³⁶A. SARKAR, S. GHOSH, S. CHAUDHURI et A. K. PAL, « Studies on electron transport properties and the burstein-moss shift in indium-doped ZnO films », *Thin Solid Films* **204**, 255–264 (1991).
- ²³⁷B. E. SERNELIUS, K.-F. BERGGREN, Z.-C. JIN, I. HAMBERG et C. G. GRANQVIST, « Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping », *Physical Review B* **37**, 10244 (1988).

- ²³⁸H. LE TULZO, N. SCHNEIDER, D. LINCOT, G. PATRIARCHE et F. DONSANTI, « Impact of the sequence of precursor introduction on the growth and properties of atomic layer deposited Al-doped ZnO films », *Journal of Vacuum Science & Technology A* **36**, 041502 (2018).
- ²³⁹J. W. ELAM, J. A. LIBERA, M. J. PELLIN et P. C. STAIR, « Spatially controlled atomic layer deposition in porous materials », *Applied Physics Letters* **91**, 243105 (2007).
- ²⁴⁰C. A. SCHNEIDER, W. S. RASBAND et K. W. ELICEIRI, « NIH image to ImageJ : 25 years of image analysis », *Nature Methods* (2012).
- ²⁴¹Y. WU, P. M. HERMKENS, B. W. H. van de LOO, H. C. M. KNOOPS, S. E. POTTS, M. A. VERHEIJEN, F. ROOZEBOOM et W. M. M. KESSELS, « Electrical transport and Al doping efficiency in nanoscale ZnO films prepared by atomic layer deposition », *Journal of Applied Physics* **114**, 024308 (2013).
- ²⁴²J. Y. W. SETO, « The electrical properties of polycrystalline silicon films », *Journal of Applied Physics* **46**, 5247–5254 (1975).
- ²⁴³S. K. SARKAR, J. Y. KIM, D. N. GOLDSTEIN, N. R. NEALE, K. ZHU, C. M. ELLIOTT, A. J. FRANK et S. M. GEORGE, « In₂S₃ atomic layer deposition and its application as a sensitizer on TiO₂ nanotube arrays for solar energy conversion », *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 8032–8039 (2010).
- ²⁴⁴T. MUNESHWAR et K. CADIEN, « AxBAxB... pulsed atomic layer deposition : numerical growth model and experiments », *Journal of Applied Physics* **119**, 085306 (2016).
- ²⁴⁵S. K. KIM, G.-J. CHOI et C. S. HWANG, « Controlling the composition of doped materials by ALD : a case study for Al-doped TiO₂ films », *Electrochemical and Solid-State Letters* **11**, G27 (2008).
- ²⁴⁶L. VEGARD, « Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome », *Zeitschrift für Physik* **5**, 17–26 (1921).
- ²⁴⁷N. BARREAU, « Indium sulfide and relatives in the world of photovoltaics », *Solar Energy* **83**, 363–371 (2009).
- ²⁴⁸J.-F. GUILLEMOLES, B. CANAVA, E. B. YOUSFI, P. COWACHE, A. GALTAYRIES, T. ASIKAINEN, M. POWALLA, D. HARISKOS, H.-W. SCHOCK et D. LINCOT, « Indium-based interface chemical engineering by electrochemistry and atomic layer deposition for copper indium diselenide solar cells », *Japanese Journal of Applied Physics* **40**, 6065 (2001).
- ²⁴⁹M. A. MUGHAL, R. ENGELKEN et R. SHARMA, « Progress in indium (III) sulfide (In₂S₃) buffer layer deposition techniques for CIS, CIGS, and CdTe-based thin film solar cells », *Solar Energy* **120**, 131–146 (2015).
- ²⁵⁰F. COUZINIÉ-DEVY, L. ARZEL, N. BARREAU, C. GUILLOT-DEUDON, S. HAREL, A. LAFOND et J. KESSLER, « Characterization of (In_{1-x}Al_x)₂S₃ thin films grown by co-evaporation », *Journal of Crystal Growth* **312**, 502–506 (2010).
- ²⁵¹N. JEBBARI, F. SAADALLAH, C. GUASCH, N. K. TURKI, N. YACOUBI et R. BEN-NACEUR, « Structural, morphologic and optical characterization of In_{2-x}Al_xS₃ », *Applied Physics A* **116**, 2011–2017 (2014).

- ²⁵²N. BARREAU, J. C. BERNEDE, C. DEUDON, L. BROHAN et S. MARSILLAC, « Study of the new bêta-In₂S₃ containing Na thin films part i : synthesis and structural characterization of the material », *Journal of crystal growth* **241**, 4–14 (2002).
- ²⁵³A. LAFOND, C. GUILLOT-DEUDON, S. HAREL, A. MOKRANI, N. BARREAU, S. GALL et J. KESSLER, « Structural study and electronic band structure investigations of the solid solution Na_xCu_{1-x}In₅S₈ and its impact on the Cu(In,Ga)Se₂/In₂S₃ interface of solar cells », *Thin Solid Films* **515**, 6020–6023 (2007).
- ²⁵⁴M. MATHEW, R. JAYAKRISHNAN, P. M. RATHEESH KUMAR, C. SUDHA KARTHA, K. P. VIJAYAKUMAR, Y. KASHIWABA et T. ABE, « Anomalous behavior of silver doped indium sulfide thin films », *Journal of Applied Physics* **100**, 033504 (2006).
- ²⁵⁵M. KRAINI, N. BOUGUILA, J. KOAIB, C. VÁZQUEZ-VÁZQUEZ, M. A. LÓPEZ-QUINTELA et S. ALAYA, « Experiments on In₂S₃:Sn thin films with up to 1% tin content », *Journal of Electronic Materials* **45**, 5936–5947 (2016).
- ²⁵⁶M. MATHEW, M. GOPINATH, C. S. KARTHA, K. P. VIJAYAKUMAR, Y. KASHIWABA et T. ABE, « Tin doping in spray pyrolysed indium sulfide thin films for solar cell applications », *Solar Energy* **84**, 888–897 (2010).
- ²⁵⁷R. F. MCCARTHY, M. S. WEIMER, R. T. HAASCH, R. D. SCHALLER, A. S. HOCK et A. B. F. MARTINSON, « V_xIn_{2-x}S₃ intermediate band absorbers deposited by atomic layer deposition », *Chemistry of Materials* **28**, 2033–2040 (2016).
- ²⁵⁸N. BARREAU, S. MARSILLAC, D. ALBERTINI et J. C. BERNEDE, « Structural, optical and electrical properties of bêta-In₂S_{3-3x}O_{3x} thin films obtained by PVD », *Thin Solid Films* **403**, 331–334 (2002).
- ²⁵⁹C. BUGOT, N. SCHNEIDER, D. LINCOT et F. DONSANTI, « Synthesis of indium oxo-sulfide films by atomic layer deposition : the essential role of plasma enhancement. », *Beilstein journal of nanotechnology* **4**, 750–7 (2013).
- ²⁶⁰P. GENEVÉE, F. DONSANTI, G. RENOU et 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 », *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 17197–17205 (2011).
- ²⁶¹P. GENEVÉE, F. DONSANTI, N. SCHNEIDER et D. LINCOT, « Atomic layer deposition of zinc indium sulfide films : mechanistic studies and evidence of surface exchange reactions and diffusion processes », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **31**, 01A131 (2013).
- ²⁶²T. I. C. for DIFFRACTION DATA POWDER., « Diffraction file (PDF) 00-025-0390. », (1970).
- ²⁶³C. J. M. ROOYMANS, « A new type of cation-vacancy ordering in the spinel lattice of In₂S₃ », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **11**, 78–79 (1959).
- ²⁶⁴W. REHWALD et G. HARBEKE, « On the conduction mechanism in single crystal bêta-indium sulfide In₂S₃ », *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **26**, 1309–1324 (1965).
- ²⁶⁵N. NAGHAVI, R. HENRIQUEZ, V. LAPTEV et D. LINCOT, « Growth studies and characterisation of In₂S₃ thin films deposited by atomic layer deposition (ALD) », *Applied Surface Science* **222**, 65–73 (2004).

- ²⁶⁶R. F. MCCARTHY, M. S. WEIMER, J. D. EMERY, A. S. HOCK et A. B. F. MARTINSON, « Oxygen-free atomic layer deposition of indium sulfide », *ACS Applied Material Interfaces* **6**, 12137–12145 (2014).
- ²⁶⁷T. ASIKAINEN, M. RITALA et M. LESKELÄ, « Growth of In_2S_3 thin films by atomic layer epitaxy », *Applied Surface Science* **82**, 122–125 (1994).
- ²⁶⁸J. STERNER, J. MALMSTRÖM et L. STOLT, « Study on ALD $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ interface formation », *Progress in Photovoltaics : Research and Applications* **13**, 179–193 (2005).
- ²⁶⁹Y. N. LIANG, K. YU, Q. YAN et X. HU, « Colloidal CuInSe_2 nanocrystals : from gradient stoichiometry toward homogeneous alloyed structure mediated by conducting polymer P3HT », *ACS Applied Materials & Interfaces* **5**, 4100–4106 (2013).
- ²⁷⁰J. NISHINO, T. KAWARADA, S. OHSHIO, H. SAITOH, K. MARUYAMA et K. KAMATA, « Conductive indium-doped zinc oxide films prepared by atmospheric-pressure chemical vapour deposition », *Journal of Materials Science Letters* **16**, 629–631 (1997).
- ²⁷¹M. GEBHARD, M. HELLWIG, A. KROLL, D. ROGALLA, M. WINTER, B. MALLICK, A. LUDWIG, M. WIESING, A. D. WIECK, G. GRUNDMEIER et A. DEVI, « New amidinate complexes of indium : promising CVD precursors for transparent and conductive In_2O_3 thin films », *Dalton Transactions* **46**, 10220–10231 (2017).
- ²⁷²Q. MA et F. ZAERA, « Chemistry of $\text{Cu}(\text{acac})_2$ on Ni(110) and Cu(110) surfaces : implications for atomic layer deposition processes. », *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **31**, 01A112 (2013).
- ²⁷³A. F. BYKOV, A. E. TURGAMBAEVA, I. K. IGUMENOV et P. P. SEMYANNIKOV, « Mass spectrometric study of thermolysis mechanism of metal acetylacetonates vapour », *Le Journal de Physique IV* **5**, C5–191 (1995).
- ²⁷⁴K. KISHI et S. IKEDA, « X-ray photoelectron spectroscopic study of acetylacetonate adsorbed on evaporated iron and nickel », *Applications of Surface Science* **5**, 37–48 (1980).
- ²⁷⁵E. THIMSEN, Q. PENG, A. B. F. MARTINSON, M. J. PELLIN et J. W. ELAM, « Ion exchange in ultrathin films of Cu_2S and ZnS under atomic layer deposition conditions », *Chemistry of Materials* **23**, 4411–4413 (2011).
- ²⁷⁶S. HAUKKA, E.-L. LAKOMAA et T. SUNTOLA, « Surface coverage of ALE precursors on oxides », *Applied surface science* **82**, 548–552 (1994).
- ²⁷⁷R. SILVENNOINEN, O. JYLHÄ, M. LINDBLAD, J. SAINIO, R. PUURUNEN et A. KRAUSE, « Atomic layer deposition of iridium(III) acetylacetonate on alumina, silica-alumina, and silica supports », *Applied Surface Science* **253**, 4103–4111 (2007).
- ²⁷⁸M. N. ROCKLEIN et S. M. GEORGE, « Temperature-Induced Apparent Mass Changes Observed during Quartz Crystal Microbalance Measurements of Atomic Layer Deposition », en, *Analytical Chemistry* **75**, 4975–4982 (2003).
- ²⁷⁹J. ROUSSET, F. DONSANTI, P. GENEVÉE, G. RENOU et D. LINCOT, « High efficiency cadmium free $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin film solar cells terminated by an electro-deposited front contact », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 1544–1549 (2011).

- ²⁸⁰D. HARISKOS, S. SPIERING et M. POWALLA, « Buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and modules », *Thin Solid Films* **480-481**, 99–109 (2005).
- ²⁸¹B. TELL, J. SHAY et H. KASPER, « Electrical properties, optical properties, and band structure of CuGaS₂ and CuInS₂ », *Physical Review B* **4**, 2463 (1971).
- ²⁸²D. C. REYNOLDS, G. LEIES, L. L. ANTES et R. E. MARBURGER, « Photovoltaic effect in cadmium sulfide », *Physical Review* **96**, 533–534 (1954).
- ²⁸³K. W. BÖER, « The CdS/Cu₂S solar cell i. minority carrier generation and transport in the Cu₂S emitter », *physica status solidi (a)* **40**, 355–384 (1977).
- ²⁸⁴K. W. BÖER, « The CdS/Cu₂S solar cell. II. the junction and junction-emitter relation », *physica status solidi (a)* **66**, 11–43 (1981).
- ²⁸⁵J. A. BRAGAGNOLO, A. M. BARNETT, J. E. PHILLIPS, R. B. HALL, A. ROTHWART et J. D. MEAKIN, « The design and fabrication of thin-film CdS/Cu₂S cells of 9.15-percent conversion efficiency », *IEEE Transactions on Electron Devices* **27**, 645–651 (1980).
- ²⁸⁶A. AL-DHAFIRI, G. RUSSELL et J. WOODS, « Degradation in CdS-Cu₂S photovoltaic cells », *Semiconductor Science and Technology* **7**, 1052 (1992).
- ²⁸⁷L. D. PARTAIN, P. S. MCLEOD, J. A. DUISMAN, T. M. PETERSON, D. E. SAWYER et C. S. DEAN, « Degradation of a Cu_xS/CdS solar cell in hot, moist air and recovery in hydrogen and air », *Journal of Applied Physics* **54**, 6708–6720 (1983).
- ²⁸⁸R. B. HALL, R. W. BIRKMIRE, J. E. PHILLIPS et J. D. MEAKIN, « Thin-film polycrystalline Cu₂S/Cd_{1-x}Zn_xS solar cells of 10% efficiency », *Applied Physics Letters* **38**, 925–926 (1981).
- ²⁸⁹R. HALL et J. MEAKIN, « The design and fabrication of high efficiency thin film CdS/Cu₂S solar cells », *Thin Solid Films* **63**, 203–211 (1979).
- ²⁹⁰M. BURGELMAN et H. PAUWELS, « Theoretical advantages of pn⁺-type Cu₂S-ZnO solar cell. », *Electronics Letters* **17**, 224–226 (1981).
- ²⁹¹S. C. RIHA, S. JIN, S. V. BARYSHEV, E. THIMSEN, G. P. WIEDERRECHT et A. B. F. MARTINSON, « Stabilizing Cu₂S for photovoltaics one atomic layer at a time », *ACS Applied Materials & Interfaces* **5**, 10302–10309 (2013).
- ²⁹²Y. LOU, A. C. S. SAMIA, J. COWEN, K. BANGER, X. CHEN, H. LEE et C. BURDA, « Evaluation of the photoinduced electron relaxation dynamics of Cu_{1.8}S quantum dots », *Physical Chemistry Chemical Physics* **5**, 1091–1095 (2003).
- ²⁹³Y. ZHAO, H. PAN, Y. LOU, X. QIU, J. ZHU et C. BURDA, « Plasmonic Cu_{2-x}S nanocrystals : optical and structural properties of copper-deficient copper(i) sulfides », *Journal of the American Chemical Society* **131**, 4253–4261 (2009).
- ²⁹⁴Y. XIE, A. RIEDINGER, M. PRATO, A. CASU, A. GENOVESE, P. GUARDIA, S. SOTTINI, C. SANGREGORIO, K. MISZTA, S. GHOSH, T. PELLEGRINO et L. MANNA, « Copper sulfide nanocrystals with tunable composition by reduction of covellite nanocrystals with Cu⁺ ions », *Journal of the American Chemical Society* **135**, 17630–17637 (2013).
- ²⁹⁵Y. B. HE, A. POLITY, I. ÖSTERREICHER, D. PFISTERER, R. GREGOR, B. K. MEYER et M. HARDT, « Hall effect and surface characterization of Cu₂S and CuS films deposited by RF reactive sputtering », *Physica B : Condensed Matter* **308**, 1069–1073 (2001).

- ²⁹⁶A. RASTOGI, S. SALKALACHEN et V. BHIDE, « Electrical conduction and phase transitions in vacuum-deposited Cu_{2-x}S films », *Thin Solid Films* **52**, 1–10 (1978).
- ²⁹⁷G. LIU, T. SCHULMEYER, J. BRÖTZ, A. KLEIN et W. JAEGERMANN, « Interface properties and band alignment of $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ thin film solar cells », *Thin Solid Films* **431-432**, 477–482 (2003).
- ²⁹⁸C. NAȘCU, I. POP, V. IONESCU, E. INDREA et I. BRATU, « Spray pyrolysis deposition of CuS thin films », *Materials letters* **32**, 73–77 (1997).
- ²⁹⁹J. MADARÁSZ, M. OKUYA et S. KANEKO, « Preparation of covellite and digenite thin films by an intermittent spray pyrolysis deposition method », *Journal of the European Ceramic Society* **21**, 2113–2116 (2001).
- ³⁰⁰M. NAIR et P. NAIR, « Chemical bath deposition of Cu_xS thin films and their prospective large area applications », *Semiconductor Science and Technology* **4**, 191–199 (1989).
- ³⁰¹Y. LIU, G. ZHU, J. YANG, C. BAO, J. WANG et A. YUAN, « Phase purification of Cu-S system towards $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ and its catalytic properties for a clock reaction », *RSC Advances* **5**, 103458–103464 (2015).
- ³⁰²L. REIJNEN, B. MEESTER, A. GOOSSENS et J. SCHOONMAN, « Chemical vapor deposition of Cu_xS : surface contamination by reaction products », *Chemistry of materials* **17**, 4142–4148 (2005).
- ³⁰³A. B. F. MARTINSON, J. W. ELAM et M. J. PELLIN, « Atomic layer deposition of Cu_2S for future application in photovoltaics », *Applied Physics Letters* **94**, 123107 (2009).
- ³⁰⁴L. REIJNEN, B. MEESTER, A. GOOSSENS et J. SCHOONMAN, « Nanoporous $\text{TiO}_2/\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ heterojunctions for solar energy conversion », *Materials Science and Engineering : C* **19**, 311–314 (2002).
- ³⁰⁵L. REIJNEN, B. MEESTER, A. GOOSSENS et J. SCHOONMAN, « Atomic layer deposition of Cu_xS for solar energy conversion », *Chemical Vapor Deposition* **9**, 15–20 (2003).
- ³⁰⁶L. REIJNEN, B. MEESTER, F. de LANGE, J. SCHOONMAN et A. GOOSSENS, « Comparison of Cu_xS films grown by atomic layer deposition and chemical vapor deposition », *Chem. Mater.* **17**, 2724–2728 (2005).
- ³⁰⁷J. JOHANSSON, J. KOSTAMO, M. KARPPINEN et L. NIINISTÖ, « Growth of conductive copper sulfide thin films by atomic layer deposition », *Journal of Materials Chemistry* **12**, 1022–1026 (2002).
- ³⁰⁸A. B. F. MARTINSON, S. C. RIHA, E. THIMSEN, J. W. ELAM et M. J. PELLIN, « Structural, optical, and electronic stability of copper sulfide thin films grown by atomic layer deposition », *Energy Environment Science* **6**, 1868–1878 (2013).
- ³⁰⁹N. SCHNEIDER, D. LINCOT et F. DONSANTI, « Atomic layer deposition of copper sulfide thin films », *Thin Solid Films* **600**, 103–108 (2016).
- ³¹⁰D. J. CHAKRABARTI et D. E. LAUGHLIN, « The Cu-S (copper-sulfur) system », *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **4**, 254 (1983).
- ³¹¹T. D. SANDS, J. WASHBURN et R. GRONSKY, « High resolution observations of copper vacancy ordering in chalcocite (Cu_2S) and the transformation to djurleite ($\text{Cu}_{1.97}$ to 1.94S) », *physica status solidi (a)* **72**, 551–559 (1982).

- ³¹²W. M. HAYNES, éd., *CRC handbook of chemistry and physics, 91st edition*, 91 edition (CRC Press, Boca Raton, Fla., 14 juil. 2010), 2610 p.
- ³¹³K. KOTO et N. MORIMOTO, « The crystal structure of anilite », *Acta Crystallographica Section B* **26**, 915–924 (1970).
- ³¹⁴G. B. ABDULLAEV, Z. A. ALIYAROVA, E. H. ZAMANOVA et G. A. ASADOV, « Investigation of the electric properties of Cu₂S single crystals », *physica status solidi (b)* **26**, 65–68 (1968).
- ³¹⁵P. V. QUINTANA-RAMIREZ, M. C. ARENAS-ARROCENA, J. SANTOS-CRUZ, M. VEGA-GONZÁLEZ, O. MARTÍNEZ-ALVAREZ, V. M. CASTAÑO-MENESES, L. S. ACOSTA-TORRES et J. de la FUENTE-HERNÁNDEZ, « Growth evolution and phase transition from chalcocite to digenite in nanocrystalline copper sulfide : morphological, optical and electrical properties », *Beilstein Journal of Nanotechnology* **5**, 1542–1552 (2014).
- ³¹⁶K. OKAMOTO et S. KAWAI, « Electrical conduction and phase transition of copper sulfides », *Japanese Journal of Applied Physics* **12**, 1130 (1973).
- ³¹⁷P. G. GORDON, A. KUREK et S. T. BARRY, « Trends in copper precursor development for CVD and ALD applications », *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **4**, N3188–N3197 (2015).
- ³¹⁸R. E. AGBENYEKE, B. K. PARK, T.-M. CHUNG, C. G. KIM et J. H. HAN, « Growth of Cu₂S thin films by atomic layer deposition using Cu(dmamb)₂ and H₂S », *Applied Surface Science* **456**, 501–506 (2018).
- ³¹⁹B. MULDER, « Optical properties and energy band scheme of cuprous sulphides with ordered and disordered copper ions », *physica status solidi (a)* **18**, 633–638 (1973).
- ³²⁰P. LUKASHEV, W. R. L. LAMBRECHT, T. KOTANI et M. van SCHILFGAARDE, « Electronic and crystal structure of Cu_{2-x}S : full-potential electronic structure calculations », *Physical Review B* **76**, 195202 (2007).
- ³²¹B. MEESTER, L. REIJNEN, A. GOOSSENS et J. SCHOONMAN, « Comparative study of atomic layer deposition and low-pressure MOCVD of copper sulfide thin films », in 13th european conference on chemical vapor deposition (EuroCVD), t. 11 (2001), Pr3–1147–Pr3–1152.
- ³²²M. UTRIAINEN, M. KRÖGER-LAUKKANEN, L.-S. JOHANSSON et L. NIINISTÖ, « Studies of metallic thin film growth in an atomic layer epitaxy reactor using M(acac)₂ (M=Ni, Cu, Pt) precursors », *Applied Surface Science* **157**, 151–158 (2000).
- ³²³F. OUTOKUMPU RESEARCH OY Pori, *Logiciel H.S.C. chemistry*, 2015.
- ³²⁴X. HU, J. SCHUSTER, S. E. SCHULZ et T. GESSNER, « Simulation of ALD chemistry of (nBu₃P)₂Cu(acac) and Cu(acac)₂ precursors on Ta(110) surface », *Microelectronic Engineering* **137**, 23–31 (2015).
- ³²⁵J. E. JAFFE et A. ZUNGER, « Anion displacements and the band-gap anomaly in ternary ABC₂ chalcopyrite semiconductors », *Physical Review B* **27**, 5176 (1983).
- ³²⁶H. NEUMANN, W. HÖRIG, V. SAVELEV, J. LAGZDONIS, B. SCHUMANN et G. KÜHN, « The optical properties of CuInS₂ thin films », *Thin Solid Films* **79**, 167–171 (1981).

- ³²⁷R. KLENK, J. KLAER, R. SCHEER, M. LUX-STEINER, I. LUCK, N. MEYER et U. RÜHLE, « Solar cells based on CuInS₂ - an overview », *Thin Solid Films* **480-481**, 509–514 (2005).
- ³²⁸W.-S. SONG et H. YANG, « Efficient white-light-emitting diodes fabricated from highly fluorescent copper indium sulfide core/shell quantum dots », *Chemistry of Materials* **24**, 1961–1967 (2012).
- ³²⁹I. TSUJI, H. KATO et A. KUDO, « Photocatalytic hydrogen evolution on ZnS-CuInS₂-AgInS₂ solid solution photocatalysts with wide visible light absorption bands », *Chemistry of Materials* **18**, 1969–1975 (2006).
- ³³⁰L. L. KAZMERSKI et G. A. SANBORN, « CuInS₂ thin-film homojunction solar cells », *Journal of Applied Physics* **48**, 3178–3180 (1977).
- ³³¹K. SIEMER, J. KLAER, I. LUCK, J. BRUNS, R. KLENK et D. BRÄUNIG, « Efficient CuInS₂ solar cells from a rapid thermal process (RTP) », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **67**, 159–166 (2001).
- ³³²D. BRAUNGER, D. HARISKOS, T. WALTER et H. W. SCHOCK, « An 11.4% efficient polycrystalline thin film solar cell based on CuInS₂ with a Cd-free buffer layer », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **40**, 97–102 (1996).
- ³³³L. L. KAZMERSKI, M. S. AYYAGARI et G. A. SANBORN, « CuInS₂ thin films : preparation and properties », *Journal of Applied Physics* **46**, 4865–4869 (1975).
- ³³⁴R. SCHEER, T. WALTER, H. W. SCHOCK, M. L. FEARHEILEY et H. J. LEWERENZ, « CuInS₂ based thin film solar cell with 10.2% efficiency », *Applied Physics Letters* **63**, 3294–3296 (1993).
- ³³⁵R. W. MILES, K. R. REDDY et I. FORBES, « Formation of polycrystalline thin films of CuInS₂ by a two step process », *Journal of crystal growth* **198**, 316–320 (1999).
- ³³⁶S. NAKAMURA et A. YAMAMOTO, « Electrodeposited CuInS₂-based thin-film solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **75**, 81–86 (2003).
- ³³⁷I. OJA, M. NANU, A. KATERSKI, M. KRUNKS, A. MERE, J. RAUDOJA et A. GOOSSENS, « Crystal quality studies of CuInS₂ films prepared by spray pyrolysis », *Thin Solid Films* **480-481**, 82–86 (2005).
- ³³⁸C. CAMUS, N. ALLSOP, S. GLEDHILL, W. BOHNE, J. RÖHRICH, I. LAUERMANN, M. LUX-STEINER et C.-H. FISCHER, « Properties of spray ILGAR CuInS₂ thin films », *Thin Solid Films* **516**, 7026–7030 (2008).
- ³³⁹J. D. HARRIS, K. K. BANGER, D. A. SCHEIMAN, M. A. SMITH, M. H.-C. JIN et A. F. HEPP, « Characterization of CuInS₂ films prepared by atmospheric pressure spray chemical vapor deposition », *Materials Science and Engineering : B* **98**, 150–155 (2003).
- ³⁴⁰J. J. M. BINSMA, L. J. GILING et J. BLOEM, « Phase relations in the system Cu₂S-In₂S₃ », *Journal of Crystal Growth* **50**, 429–436 (1980).
- ³⁴¹A. MOREAU, C. INSIGNARES-CUELLO, L. ESCOUBAS, J.-J. SIMON, V. BERMÚDEZ, A. PÉREZ-RODRÍGUEZ, V. IZQUIERDO-ROCA et C. M. RUIZ, « Impact of Cu–Au type domains in high current density CuInS₂ solar cells », *Solar Energy Materials and Solar Cells* **139**, 101–107 (2015).

- ³⁴²M. NANU, L. REIJNEN, B. MEESTER, A. GOOSSENS et J. SCHOONMAN, « CuInS₂-TiO₂ heterojunctions solar cells obtained by atomic layer deposition », *Thin Solid Films* **431**, 492–496 (2003).
- ³⁴³S. FIECHTER, Y. TOMM, M. KANIS, R. SCHEER et W. KAUTEK, « On the homogeneity region, growth modes and optoelectronic properties of chalcopyrite-type CuInS₂ », *physica status solidi (b)* **245**, 1761–1771 (2008).
- ³⁴⁴B. TELL, J. L. SHAY et H. M. KASPER, « Room-temperature electrical properties of ten I-III-VI₂ semiconductors », *Journal of Applied Physics* **43**, 2469–2470 (1972).
- ³⁴⁵H. Y. UENG et H. L. HWANG, « The defect structure of CuInS₂. part II : thermal annealing defects », *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **51**, 1–10 (1990).
- ³⁴⁶H. Y. UENG et H. L. HWANG, « The defect structure of CuInS₂. part III : extrinsic impurities », *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **51**, 11–18 (1990).
- ³⁴⁷N. P. DASGUPTA, X. MENG, J. W. ELAM et A. B. F. MARTINSON, « Atomic layer deposition of metal sulfide materials », *Accounts of chemical research* **48**, 341–348 (2015).
- ³⁴⁸E. THIMSEN, S. BARYSHEV, A. B. F. MARTINSON, J. W. ELAM, I. V. VERYOVSKIN et M. J. PELLIN, « Interfaces and composition profiles in metal-sulfide nanolayers synthesized by atomic layer deposition », *Chemistry of Materials*, 313–319 (2013).
- ³⁴⁹H. MIGGE, « Thermochemistry in the system Cu-In-S at 298 K », *Journal of Materials Research* **6**, 2381–2386 (1991).
- ³⁵⁰H. MIGGE et J. GRZANNA, « Thermochemistry in the system Cu-In-S at 723 K », *Journal of Materials Research* **9**, 125–131 (1994).
- ³⁵¹A. USUJIMA, S. TAKEUCHI, S. ENDO et T. IRIE, « Optical and electrical properties of CuIn₅S₈ and AgIn₅S₈ single crystals », *Japanese Journal of Applied Physics* **20**, L505 (1981).
- ³⁵²R. NOMURA, Y. SEKI et H. MATSUDA, « Preparation of CuIn₅S₈ thin films by single-source organometallic chemical vapour deposition », *Thin Solid Films* **209**, 145–147 (1992).
- ³⁵³I. V. BODNAR, B. V. KORZUN et A. I. LUKOMSKII, « Composition dependence of the band gap of CuInS_{2x}Se_{2(1-x)} », *physica status solidi (b)* **105**, K143–K145 (1981).
- ³⁵⁴J. TUTTLE, D. ALBIN, J. GORAL, C. KENNEDY et R. NOUFI, « Effects of composition and substrate temperature on the electro-optical properties of thin-film CuInSe₂ and CuGaSe₂ », *Solar Cells* **24**, 67–79 (1988).
- ³⁵⁵N. KHEMIRI et M. KANZARI, « Investigation on dispersive optical constants and electrical properties of CuIn₅S₈ thin films », *Solid State Communications* **160**, 32–36 (2013).
- ³⁵⁶T. HATANPÄÄ, M. RITALA et M. LESKELÄ, « Precursors as enablers of ALD technology : contributions from University of Helsinki », *Coordination Chemistry Reviews* **257**, 3297–3322 (2013).

- ³⁵⁷H.-L. CHEN, A. CATTONI, R. DE LÉPINAU, A. WALKER, O. HOEHN, D. LACKNER, G. SIEFER, N. VANDAMME, J. GOFFARD, B. BEHAGHEL, C. DUPUIS, N. BARDOU, F. DIMROTH et S. COLLIN, « 19.9%-efficient ultrathin GaAs solar cells with nanostructured back mirror for multi-resonant absorption and enhanced luminescence extraction », in 7th world conference on photovoltaic energy conversion (WCPEC-7) (2018).
- ³⁵⁸I. MASSIOT, N. VANDAMME, N. BARDOU, C. DUPUIS, A. LEMAÎTRE, J.-F. GUILLEMOLES et S. COLLIN, « Metal nanogrid for broadband multiresonant light-harvesting in ultrathin GaAs layers », *Acs Photonics* **1**, 878–884 (2014).
- ³⁵⁹M. BIRKHOLZ, P. F. FEWSTER et C. GENZEL, *Thin film analysis by x-ray scattering* (Wiley-VCH, Weinheim, 2006), 356 p.
- ³⁶⁰P. SCHERRER, « Bestimmung der inneren struktur und der gröÙe von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen », in *Kolloidchemie ein lehrbuch* (Springer, 1912), p. 387–409.
- ³⁶¹C. B. CARTER et D. B. WILLIAMS, *Transmission electron microscopy* (Springer, Boston, MA, 1996).
- ³⁶²J. SARTHOU, P. ABALLÉA, G. PATRIARCHE, H. SERIER-BRAULT, A. SUGANUMA, P. GREDIN et M. MORTIER, « Wet-route synthesis and characterization of Yb :CaF₂ optical ceramics », *Journal of the American Ceramic Society* **99**, 1992–2000 (2016).
- ³⁶³K. PANTZAS, G. PATRIARCHE, D. TROADEC, M. KOCIK, N. CHERKASHIN, M. HÛTCH, J. BARJON, C. TANGUY, T. RIVERA et S. SURESH, « Role of compositional fluctuations and their suppression on the strain and luminescence of InGaN alloys », *Journal of Applied Physics* **117**, 055705 (2015).
- ³⁶⁴F. M. SMITS, « Measurement of sheet resistivities with the four-point probe », *Bell System Technical Journal* **37**, 711–718 (1958).
- ³⁶⁵O. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN, « A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape », *Philips Res. Rep* **13**, 1–9 (1958).
- ³⁶⁶Y. HISHIKAWA, N. NAKAMURA, S. TSUDA, S. NAKANO, Y. KISHI et Y. KUWANO, « Interference-free determination of the optical absorption coefficient and the optical gap of amorphous silicon thin films », *The Japan Society of Applied Physics* **30**, 1008 (1991).
- ³⁶⁷J. TAUC, « Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si », *Materials Research Bulletin* **3**, 37–46 (1968).
- ³⁶⁸K.-E. ELMERS, T. BLOMBERG, M. PEUSSA, B. AITCHISON, S. HAUKKA et S. MARCUS, « Film uniformity in atomic layer deposition », *Chemical Vapor Deposition* **12**, 13–24 (2006).
- ³⁶⁹D. K. LANCASTER, H. SUN et S. M. GEORGE, « Atomic layer deposition of Zn(O,S) alloys using diethylzinc with H₂O and H₂S : effect of exchange reactions », *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 18643–18652 (2017).
- ³⁷⁰J. BAKKE, J. KING, H. JUNG, R. SINCLAIR et S. BENT, « Atomic layer deposition of ZnS via in situ production of H₂S », *Thin Solid Films* **518**, 5400–5408 (2010).

- ³⁷¹G. STUYVEN, P. DE VISSCHERE, A. HIKAVYY et K. NEYTS, « Atomic layer deposition of ZnS thin films based on diethyl zinc and hydrogen sulfide », *Journal of crystal growth* **234**, 690–698 (2002).
- ³⁷²J. T. TANSKANEN, J. R. BAKKE, S. F. BENT et T. A. PAKKANEN, « ALD growth characteristics of ZnS films deposited from organozinc and hydrogen sulfide precursors », *Langmuir* **26**, 11899–11906 (2010).
- ³⁷³H. GOLCHOUBIAN, « Redetermination of crystal structure of bis (2, 4- pentanedionato) copper (II). », *Asian Journal of Chemistry* **20**, 5834 (2008).
- ³⁷⁴A. G. NASIBULIN, P. P. AHONEN, O. RICHARD, E. I. KAUPPINEN et I. S. ALTMAN, « Copper and copper oxide nanoparticle formation by chemical vapor nucleation from copper (II) acetylacetonate », *Journal of Nanoparticle Research* **3**, 383–398 (2001).
- ³⁷⁵M. A. SIDDIQI, R. A. SIDDIQUI et B. ATAKAN, « Thermal stability, sublimation pressures, and diffusion coefficients of anthracene, pyrene, and some metal bêta-diketonates », *Journal of Chemical & Engineering Data* **54**, 2795–2802 (2009).
- ³⁷⁶Y. PAULEAU et A. Y. FASASI, « Kinetics of sublimation of copper (II) acetylacetonate complex used for chemical vapor deposition of copper films », *Chemistry of Materials* **3**, 45–50 (1991).
- ³⁷⁷R. A. J. SHELTON, « Vapour pressures of the solid copper (i) halides », *Transactions of the Faraday Society* **57**, 2113–2118 (1961).
- ³⁷⁸B. D. FAHLMAN et A. R. BARRON, « Substituent effects on the volatility of metal bêta-diketonates », *Advanced materials for optics and electronics* **10**, 223–232 (2000).

Résumé

Ce projet de thèse a pour objectif d'utiliser les atouts du dépôt chimique en phase vapeur par flux alternés (ALD) pour la synthèse de matériaux, en vue de leur utilisation dans les futures générations de cellules solaires en couches minces $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ (CIGS). Il vise particulièrement à explorer le concept de la cellule chalcogénure tout-ALD. Des matériaux binaires et ternaires, oxydes ($i\text{:ZnO}$, ZnO:Al) et sulfures (ZnS , In_2S_3 , Cu_xS et CuInS_2), ont été synthétisés, caractérisés et intégrés à l'architecture des cellules CIGS. Un rendement encourageant de 11,3% a été démontré pour une cellule CIGS avec une face avant tout-ALD, d'empilement $\text{In}_2\text{S}_3/i\text{:ZnO/ZnO:Al}$ (vs 13% pour l'empilement non ALD, composé de CdS). L'emploi d'outils de caractérisation in-situ et ex-situ a permis l'étude fine des mécanismes de croissance et le contrôle des propriétés de chaque matériau. L'implémentation d'une microbalance à quartz (QCM), pour réaliser le suivi des variations de masse lors de la croissance, s'est révélée essentielle pour, par exemple, mettre en évidence l'influence de l'ordre des pulses des réactifs gazeux sur la croissance et les propriétés du ZnO:Al . Le dopage en Al du ZnO a ainsi pu être contrôlé afin de minimiser la résistivité électrique de ce film. Lors des travaux de synthèse du CuInS_2 , la QCM a aussi mis en lumière les mécanismes d'échanges cationiques en phase gazeuse entre le précurseur de Cu et le substrat d' In_2S_3 . Une première cellule fonctionnelle tout-ALD, utilisant une couche ultramince de l'absorbeur CuInS_2 , a pu être élaborée et démontre la faisabilité de ce nouveau concept.

Mots Clés

ALD - Photovoltaïque - Couches minces - CIGS - QCM - Interface

Abstract

The goal of this doctoral research project is to use the advantages of the ALD (Atomic Layer Deposition) technique for the synthesis of innovative materials to be used in the future generations of $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ (CIGS) thin film solar cells. One of the main focus is to explore the concept of the all-ALD chalcogenide solar cell. Binary and ternary materials, oxides ($i\text{:ZnO}$, ZnO:Al) and sulfides (ZnS , In_2S_3 , Cu_xS and CuInS_2), have been synthesized, characterized and integrated in the CIGS cell architecture. A promising efficiency of 11,3% has been demonstrated for a CIGS cell with all-ALD front layers, that consist of the stack $\text{In}_2\text{S}_3/i\text{:ZnO/ZnO:Al}$ (vs 13% for the non-ALD stack, composed of CdS). In-situ and ex-situ characterization tools have been essential in order to finely study the reaction mechanisms and to investigate properties of each material. A QCM (Quartz Crystal Microbalance) has particularly been implemented as a key equipment to monitor mass variations during the growth. For example, it has evidenced the impact of the precursor pulse order during the Al doping cycle on the growth and overall final properties of ZnO:Al . Thus, the Al doping level of ZnO has been controlled to minimize the electrical resistivity of this film. During the synthesis works of CuInS_2 , the QCM has also revealed gas-phase cation exchange mechanisms between the Cu precursor and the In_2S_3 substrate. A first working all-ALD solar cell, made of an ultrathin CuInS_2 film absorber, has been synthesized, that demonstrates the feasibility of this new concept.

Keywords

ALD - Photovoltaic - Thin layers - CIGS - QCM - Interface