



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN**

# THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT**

Spécialité : *Energies Renouvelables*

Par :

**Mr ABIB Hocine Yacine**

Sur le thème

---

## **Etude des Caractéristiques de la cellule photovoltaïque à Base de CIGS. Modélisation de la Tenue Mécanique**

---

Soutenue publiquement le 04 Novembre 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENMOUSSA Nasr-Eddine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M <sup>me</sup> RAHMOUN Khadidja	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
Mr VILCOT Jean Pierre	Directeur de Recherche	IEMN Lille France	Co-Directeur de thèse
Mr BASSOU Ghaouti	Professeur	Université de Sidi Belabbes	Examineur
Mr BOUSLAMA Mhammed	Professeur	ENP Oran	Examineur
Mr MERAD Abdelkrim Elhassaine	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur

*Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER)  
BP 119, 13000 Tlemcen – Algérie*



# **Remerciement**

---

## Remerciement

---

Je tiens à remercier en tout premier lieu ma directrice de thèse, Mme **K. Rahmoun** professeur à L'université de Tlemcen, pour tous les efforts qu'elle a fournis au cours de ces années de thèse, sans sa présence et son soutien, ce travail n'aura jamais été possible.

Je remercie aussi **M. Jean-Pierre VILCOT**, Directeur de recherche à l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie IEMN, Université de Lille 1 pour son aide précieuse à l'élaboration de nos échantillons et ces conseils durant ma mobilité en France.

Merci à **M. Boubakeur Ayachi**, doctorant-chercheur à l'IEMN pour toutes les informations et données fournies en matière d'élaboration des échantillons et leurs caractérisations dans la salle blanche.

Sans oublier **M. Alain Iost**, Professeur des universités, Ecole des Arts et Métiers-Lille, laboratoire d'Arts et Métiers ParisTech MSMP (Mechanics, Surfaces and Materials Processing) pour sa disponibilité et son savoir-faire pour les tests de nano indentations et aussi l'application des modèles de dureté.

Je remercie également **M. BENMOUSSA Nasr-Eddine**, Professeur à l'Université de Tlemcen, président, ainsi que tous les membres du jury, **M. BASSOU Ghaouti**, Professeur à Université de Sidi Belabbes, **M. BOUSLAMA Mhammed**, Professeur à l'ENP Oran et **M. MERAD Abdelkrim Elhassaine**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Merci aux collègues de l'URMER (Unités de recherche Matériaux et Énergie Renouvelable), université de Tlemcen pour leur soutien.



# Résumé

---

## Résumé

---

Notre but ultime est de développer un processus de dépôt par pulvérisation cathodique uniquement, pour l'élaboration des cellules solaires à base de CIGS. De plus, l'atteinte d'une empreinte environnementale réduite nous a conduits à retirer à la fois l'étape de sélénisation et le matériau de cadmium du processus de fabrication. Un procédé de dépôt original pour la couche absorbante (CIGS) sera présenté, il regroupe les trois principales lignes directrices, à savoir l'utilisation d'une seule cible quaternaire, l'absence du processus basé sur Se et un budget thermique limité. On croit que la tenue mécanique des différentes couches composant une cellule solaire à base de CIGS affecte fortement la longévité de cette cellule. Par conséquent, l'étude des propriétés mécaniques fondamentales des différentes couches composant une cellule solaire CIGS est un besoin réel. Suivant le modèle analytique de Jönsson et Hogmark, l'empreinte résultante de la nano indentation est utilisée pour déduire les propriétés mécaniques du matériau étudié. Nous avons utilisé cette méthode pour déterminer la valeur de la dureté ( $H$ ) et du module de Young ( $E$ ) des différentes couches élémentaires composant la cellule solaire à base de CIGS, à savoir la couche de contact arrière du molybdène ( $Mo$ ), la couche absorbante (CIGS), la couche tampon de sulfure de cadmium ( $CdS$ ) et des couches alternatives d'oxyde de sulfure de zinc ( $ZnOS$ ) et finalement de la couche fenêtre composée des couches transparentes d'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) et d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium ( $AZO$ ). Chacune des couches est déposée séparément sur un substrat en verre sodocalcique. La technique de pulvérisation cathodique magnétron a été utilisée pour le dépôt de ces couches (à l'exception de la couche de sulfure de cadmium ( $CdS$ ) qui a été déposée en utilisant un procédé chimique de dépôt de bain). La couche  $Mo$  est restée la plus dure et la plus rigide, avec  $H = 8,7$  GPa et  $E = 185$  GPa, tandis que la couche CIGS a montré de mauvaises propriétés mécaniques  $H = 3$  GPa et  $E = 58$  GPa. D'autre part, la similitude observée dans les propriétés mécaniques des couches  $ZnO$  et  $ZnOS$  pourrait être attribuée à la similarité de leurs microstructures. Le même travail a été reproduit sur des structures multicouches en utilisant le modèle analytique de Rahmoun et Iost.

---

## Abstract

---

Our ultimate goal is to develop a sputter deposition process only; for the development of CIGS-based solar cells. In addition, achieving a reduced environmental mark, led us to remove both the selenization step and the cadmium material from the fabrication process. An original deposition process for the absorbent layer (CIGS) will be presented; it brings together the three main guidelines, namely the use of a single quaternary target, the absence of the Se-based process and a limited thermal budget. The mechanical holding of the different layers composing a CIGS based solar cell is believed to highly affect the longevity of this cell. Therefore, studying fundamental mechanical properties of the different layers composing a CIGS solar cell is a real need. Following the analytical model of Jönsson and Hogmark, the resulting mark of the nano indentation is used to deduce the mechanical properties of the studied material. Magnetron sputtering technique was used for the deposition of these layers except for the cadmium sulphide (CdS) layer which was deposited using chemical bath deposition process. We performed several indentation tests on the individual layers, i.e. molybdenum (Mo) back contact layer, CIGS absorber layer, CdS and alternative zinc sulphide oxide (ZnOS) buffer layers, and zinc oxide (ZnO)-AZO (aluminium-doped zinc oxide) transparent window layer; all were deposited on glass substrates. We report the values of the hardness (H) and of the Young's modulus (E) for each material, using indentation tests and an analytical model. The Mo layer remained the hardest and the most rigid, with  $H = 8.7$  GPa and  $E = 185$  GPa, while the CIGS layer has shown poor mechanical properties with  $H = 3$  GPa and  $E = 58$  GPa. On the other hand, the observed similarity in mechanical properties of the ZnO and ZnOS layers might be attributed to the similarity of their microstructures. The same work has been reproduced on multilayer structures using the analytical model of Rahmoun and Iost.

## ملخص

هدفنا الرئيسي هو تطوير عملية إيداع الطبقات الرقيقة بواسطة الرشاشة الكاثودية sputtering، لتطوير الخلايا الشمسية المستندة إلى CIGS. بالإضافة إلى ذلك، وحتى نصل إلى تحقيق أثر بيئي منخفض توجب علينا إزالة كل من خطوة Selenization ومواد الكادميوم من عملية التصنيع. سيتم تقديم عملية تصنيع أصلية وجديدة بالنسبة للطبقة الماصة (CIGS). تجمع بين المبادئ التوجيهية الثلاثة الرئيسية، وهي استخدام مصدر رباعي واحد، وعدم وجود عملية قائمة على أساس Se وميزانية حرارية محدودة. يُعتقد أن التمسك الميكانيكي للطبقات المختلفة المكونة للخلية الشمسية القائمة على CIGS يؤثر بشكل كبير على طول عمر هذه الخلية. لذلك، فإن دراسة الخصائص الميكانيكية الأساسية للطبقات المختلفة التي تتكون منها خلية CIGS الشمسية هي حاجة حقيقية. إتباعا للنموذج التحليلي لجونسون وهوجمارك، يتم استخدام العلامة الناتجة عن nanoindentation لاستنتاج الخواص الميكانيكية للمادة المدروسة. تم استخدام تقنية Magnetron sputtering لتثبيت هذه الطبقات باستثناء طبقة كبريتيد الكادميوم (CdS) التي ترسبت باستخدام عملية ترسيب الحمام الكيميائي. أجرينا العديد من اختبارات nanoindentation على الطبقات الفردية، أي الموليبيدينوم (Mo) طبقة ملامسة للظهر، (CIGS) طبقة امتصاص، CdS وطبقات أكسيد الكبريتيد الزنك (ZnO) البديلة تمثل الطبقة العازلة، أكسيد الزنك (ZnO) وأكسيد الزنك مخدر الألومنيوم طبقة (AZO) نافذة شفافة؛ تم إيداع كل طبقة منفردة على ركيزة زجاجية. نقوم بالإبلاغ عن قيم الصلابة (H) ومعامل (E) Young لكل مادة، باستخدام nanoindentation. بقيت طبقة Mo الأكثر صلابة، مع  $H = 8.7 \text{ GPa}$  و  $E = 185 \text{ GPa}$ ، في حين أظهرت طبقة CIGS خواص ميكانيكية سيئة مع  $H = 3 \text{ GPa}$  و  $E = 58 \text{ GPa}$ . من ناحية أخرى، قد يعزى التشابه الملحوظ في الخواص الميكانيكية لطبقات ZnO و ZnOS إلى التشابه في الهياكل المجهرية الخاصة بهم. تم استنساخ نفس العمل على هياكل متعددة الطبقات باستخدام النموذج التحليلي لرحمون وإيوست.



# **Table des matières**



# Table des matières

Remerciement	
Résumé.....	I
Table des matières.....	IV
Nomenclature .....	XI
Problématique .....	1
Introduction générale.....	2

---

## Chapitre I : Etude bibliographique sur les couches minces à base de CIGS

---

1.	Introduction.....	4
2.	Les énergies renouvelables.....	4
2.1	<b>Pourquoi développer les énergies renouvelables.....</b>	5
2.1.1.	Sur le plan environnemental.....	5
2.1.2.	Sur le plan économique.....	5
2.1.3.	Sur le plan politique.....	6
3.	L'énergie solaire photovoltaïque.....	6
3.1.	<b>Le rayonnement solaire.....</b>	6
3.2.	<b>Historique du photovoltaïque.....</b>	7
3.3.	<b>L'effet photovoltaïque.....</b>	9
3.3.1.	Absorption des photons par un matériau semi-conducteur.....	9
3.3.2.	Formation des paires électron-trou (La jonction P-N).....	10
3.3.3.	Dissociation des paires électron-trou.....	12
3.3.4.	Circulation des porteurs dans la charge.....	12
3.4.	<b>Modélisation de la cellule photovoltaïque.....</b>	13
3.5.	<b>Les filières du photovoltaïque.....</b>	16
3.5.1.	La première génération Silicium.....	16
3.5.2.	Deuxième génération couche minces.....	18
3.5.2.1.	La filière Silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H).....	19
3.5.2.2.	La filière CdTe.....	20

3.5.2.3.	La filière chalcopyrite CIGS.....	21
<b>3.5.3.</b>	<b>Troisième génération organique.....</b>	<b>22</b>
3.5.2.1.	Cellules nanocristalline à colorant.....	23
<b>3.5.4.</b>	<b>Quatrième génération CPV : le photovoltaïque concentré .....</b>	<b>23</b>
<b>4.</b>	<b>Les couches minces à base de CIGS .....</b>	<b>24</b>
<b>4.1.</b>	<b>Historique CIGS.....</b>	<b>24</b>
<b>4.2.</b>	<b>Structure standard d'une cellule solaire à base de CIGS.....</b>	<b>25</b>
<b>4.2.1.</b>	<b>Le substrat.....</b>	<b>26</b>
<b>4.2.2.</b>	<b>Le contact arrière.....</b>	<b>27</b>
4.2.2.1.	Pourquoi le molybdène (Mo).....	27
4.2.2.2.	Nature des contacts métal-semi-conducteur.....	28
4.2.2.3.	Autres matériaux de contact arrière.....	29
<b>4.2.3.</b>	<b>La couche absorbante.....</b>	<b>29</b>
4.2.3.1.	Propriétés structurales.....	29
4.2.3.2.	Propriétés optoélectroniques.....	30
4.2.3.3.	Orientation de la couche CIGS.....	30
<b>4.2.4.</b>	<b>La couche tampon.....</b>	<b>31</b>
4.2.4.1.	Avantages de la couche CBD-CdS.....	32
4.2.4.2.	Inconvénients de la couche CBD-CdS.....	32
4.2.4.3.	Matériaux alternative au CdS.....	33
<b>4.2.5.</b>	<b>La couche fenêtre.....</b>	<b>33</b>
<b>4.3.</b>	<b>Techniques d'élaboration des Cellules CIGS.....</b>	<b>33</b>
<b>4.3.1.</b>	<b>Dépôt en phase vapeur physique (PVD).....</b>	<b>34</b>
4.3.1.1.	Dépôt par pulvérisation cathodique.....	34
4.3.1.1.1.	Pulvérisation cathodique classique.....	34
4.3.1.1.2.	Dépôts par pulvérisation cathodique magnétron.....	36
4.3.1.1.3.	Dépôts par pulvérisation cathodique à canon à électrons.....	37
4.3.1.2.	Pulvérisation ionique.....	38
4.3.1.3.	Ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition).....	38
4.3.1.3.1.	Ablation laser directe.....	38
4.3.1.3.2.	Le dépôt par ablation laser réactive.....	39
4.3.1.4.	Epitaxie par jet moléculaire (MBE).....	40
<b>4.3.2.</b>	<b>Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....</b>	<b>41</b>

4.3.2.1.	Spray pyrolyse.....	42
4.3.2.2.	Méthode colloïdale.....	43
4.3.2.3.	Sol gel .....	43
<b>4.4.</b>	<b>Etude comparative entre les cellules photovoltaïques à base de Silicium polycristallin (Si-p) et ceux à base de CIGS.....</b>	<b>44</b>
<b>4.4.1.</b>	<b>Les différences fondamentales entre le Si-polycristallin et le CIGS</b>	<b>45</b>
<b>4.4.2.</b>	<b>Influence de l'éclairement et de la température (Simulation MATLAB)</b>	<b>45</b>
<b>4.4.3.</b>	<b>Impact environnementale.....</b>	<b>47</b>
4.4.3.1.	Génération des facteurs d'impacts du système PV.....	47
<b>4.4.4.</b>	<b>Recyclage.....</b>	<b>51</b>
4.4.4.1.	Le recyclage des cellules photovoltaïques au silicium Si-p.....	51
4.4.4.2.	Le recyclage des cellules à couches minces CIGS.....	51
<b>5.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>52</b>
<b>6.</b>	<b>Références Chapitre I .....</b>	<b>55</b>

---

## Chapitre II : Propriétés mécaniques des couches minces

---

<b>1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>57</b>
<b>2.</b>	<b>Propriétés mécaniques des couches minces.....</b>	<b>57</b>
<b>2.1.</b>	<b>Les classes de matériaux.....</b>	<b>57</b>
<b>2.2.</b>	<b>Structure Cristalline.....</b>	<b>58</b>
<b>2.3.</b>	<b>Propriétés mécaniques des matériaux.....</b>	<b>59</b>
2.3.1.	<b>Le domaine élastique .....</b>	<b>60</b>
2.3.2.	<b>Le domaine plastique .....</b>	<b>61</b>
2.3.3.	<b>La limite d'élasticité.....</b>	<b>61</b>
2.3.4.	<b>La rigidité.....</b>	<b>61</b>
2.3.5.	<b>Détermination du module de Young .....</b>	<b>62</b>
2.3.5.1.	Les Méthodes statiques.....	62
2.3.5.2.	Les Méthodes dynamiques.....	63
2.3.5.2.1.	Méthode en vibration libre.....	64
2.3.5.2.2.	Méthode de la lame vibrante.....	64

2.3.5.2.3.	Méthodes par ondes progressives.....	65
<b>2.3.6.</b>	<b>Coefficient de poisson.....</b>	65
<b>2.3.7.</b>	<b>La dureté.....</b>	65
2.3.7.1.	Essais de dureté.....	66
<b>2.3.8.</b>	<b>Ténacité.....</b>	67
<b>2.3.9.</b>	<b>La Résilience.....</b>	67
<b>3.</b>	<b>Techniques expérimentales pour la caractérisation mécaniques des couches minces.....</b>	68
<b>3.1.</b>	<b>Nanoindentation.....</b>	68
<b>3.2.</b>	<b>La nanoindentation utilisé pour la mesure de la dureté et du module de Young.....</b>	68
<b>3.2.1.</b>	<b>Choix de l'indenteur.....</b>	69
<b>3.2.2.</b>	<b>Analyse des courbes charge/déplacement.....</b>	72
3.2.2.1.	La méthode de Doener et Nix.....	72
3.2.2.2.	La méthode d'Oliver et Pharr.....	74
3.2.2.3.	La méthode de Field et Swain.....	77
3.2.2.4.	Correction des données issues de nano indentation instrumentée.....	79
3.2.2.5.	Limitations des méthodes d'analyse d'indentation.....	80
3.2.2.5.1.	Limitation de la méthode de Oliver et Pharr.....	80
3.2.2.5.2.	Limitation de la méthode de Field et Swain.....	81
3.2.2.6.	Phénomène de « pop-in ».....	81
<b>3.2.3.</b>	<b>Affaissement « sink-in » et bourrelet « pile-up ».....</b>	82
<b>4.</b>	<b>Conclusion.....</b>	83
<b>5.</b>	<b>Références Chapitre II.....</b>	85

---

## Chapitre III : Propriétés mécaniques des couches minces

---

<b>1.</b>	<b>Introduction.....</b>	87
<b>2.</b>	<b>Lois de mélange aires.....</b>	87
<b>3.</b>	<b>Modèles monocouches.....</b>	88
<b>3.1.</b>	<b>Modèle de Buckle.....</b>	88

3.2.	<b>Modèle de Jönsson et Hogmark</b> .....	89
3.3.	<b>Modèle de Sargent</b> .....	92
3.4.	<b>Modèle de Burnett et Rickerby</b> .....	92
3.5.	<b>Modèle de Chicot et Lesage</b> .....	93
3.6.	<b>Modèle Korsunsky</b> .....	94
3.7.	<b>Modèle Ichimura</b> .....	94
3.8.	<b>Modèle de Puchi-Cabrera</b> .....	95
4.	<b>Modèles de dureté des multicouches</b> .....	97
4.1.	<b>Modèle de Rahmoun et Iost</b> .....	97
4.2.	<b>Modèle de Tuck et al</b> .....	99
5.	<b>Modélisation de la cellule photovoltaïque à base CIGS</b> .....	100
6.	<b>Conclusion</b> .....	103
7.	<b>Références Chapitre III</b> .....	104

---

## Chapitre IV : Techniques expérimentales & résultats obtenus

---

1.	<b>Introduction</b> .....	106
2.	<b>Elaborations des échantillons</b> .....	107
2.1.	<b>Le bâti de dépôt : Alliance Concept CT200</b> .....	108
2.2.	<b>Procédure de nettoyage des substrats</b> .....	109
2.2.1.	<b>Nettoyage au piranha</b> .....	109
2.2.1.1.	Règles de sécurité et conseils d'utilisation .....	109
2.2.2.	<b>Procédés ultrason</b> .....	110
2.3.	<b>Procédure de dépôt</b> .....	110
3.	<b>Microscopie électronique à balayage (MEB)</b> .....	115
3.1.	<b>MEB échantillons Monocouches</b> .....	116
3.1.1.	<b>Mo/SLG</b> .....	116
3.1.2.	<b>CIGS/SLG</b> .....	117
3.1.3.	<b>CdS/SLG</b> .....	118
3.1.4.	<b>ZnOS/SLG</b> .....	118
3.1.5.	<b>ZnO/SLG</b> .....	119

3.1.6.	<b>AZO/SLG</b> .....	119
<b>3.2.</b>	<b>Echantillons multicouches</b> .....	120
3.2.2.	<b>CIGS/Mo/SLG</b> .....	120
3.2.3.	<b>CdS/CIGS/Mo/SLG</b> .....	120
3.2.4.	<b>MEB de la cellule CIGS complète</b> .....	122
3.2.4.1.	Cellule CIGS standard (AZO/ZnO/CdS/CIGS/Mo/SLG).....	122
3.2.4.2.	Cellule CIGS avec ZnOS comme couche tampon (AZO/ZnOS/CIGS/Mo/SLG) .....	122
<b>4.</b>	<b>Cristallographie aux rayons X (DRX)</b> .....	123
4.1.	<b>DRX de chacune des couches</b> .....	123
4.2.	<b>DRX de la cellule complète</b> .....	124
<b>5</b>	<b>Nanoindentation</b> .....	127
5.1.	<b>Description du nanoindenteur utilisé</b> .....	127
5.2.	<b>CSM mode</b> .....	129
5.3.	<b>Etalonnage</b> .....	131
5.4.	<b>Détermination de la dureté et du module de Young des couches minces élémentaires composant une cellule solaire CuIn<sub>1-x</sub>GaxSe<sub>2</sub></b>	132
5.4.1.	<b>Modèle utilisé</b> .....	133
5.4.2.	<b>Détermination de H &amp; E pour le substrat SLG</b> ...	135
5.4.3.	<b>Détermination de H &amp; E pour la couche Mo/SLG...</b>	135
5.4.4.	<b>Détermination de H &amp; E pour la couche CIGS/SLG.</b>	136
5.4.5.	<b>Détermination de H &amp; E pour la couche CdS/SLG</b>	138
5.4.6.	<b>Détermination de H &amp; E des couches ZnOS/SLG, ZnO/SLG, AZO/SLG</b> .....	139
5.5.	<b>Détermination de la dureté et module de Young, des échantillons multicouches</b> .....	142
5.5.1.	<b>Détermination de H &amp; E de la couche CIGS/Mo/SLG..</b>	142
5.5.2.	<b>Détermination de la dureté et module de Young de la couche CdS/CIGS/Mo/SLG</b> .....	146
5.5.3.	<b>Détermination de la dureté et module de Young de la couche ZnOS/CIGS/Mo/SLG</b> .....	147
5.5.4.	<b>Détermination de la dureté et module de Young de l'échantillon 4 couches ZnO/CdS/CIGS/Mo/SLG</b> .....	148

<b>5.5.5.</b>	<b>Détermination de H &amp; E de La cellule complète.....</b>	150
5.5.5.1.	Cellule Standard AZO/ZnO/CdS/CIGS/Mo/SLG .....	150
<b>5.5.2.</b>	<b>Cellules avec ZnOS comme couche tampon .....</b>	152
<b>6.</b>	<b>Rendement de la cellule standard .....</b>	153
<b>7.</b>	<b>Conclusion .....</b>	155
<b>8.</b>	<b>Références Chapitre IV.....</b>	156
	<b>Conclusion générale .....</b>	159
	<b>Publication .....</b>	162



# **Nomenclature**



---

## Nomenclature

---

### Instituts et laboratoires

<b>ADEME</b>	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie.
<b>CAS</b>	Chemical Abstracts Service.
<b>CERES</b>	Certification of Environmental Standards. Organisme de certification biologique CERES.
<b>IEMN</b>	Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie.
<b>MSMP</b>	Mechanics, Surfaces and Materials Processing.
<b>URMER</b>	Unités de recherche Matériaux et Énergie Renouvelable.

### Solaire photovoltaïque

<b>AM</b>	Masse d'air.
<b>a-Si :H</b>	Silicium amorphe hydrogéné.
<b>AZO</b>	Couche fenêtre transparente d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium.
<b>AZO : Al</b>	Oxyde de zinc dopé à l'aluminium.
<b>AZO/SLG</b>	Couche AZO déposée sur Substrat SLG.
<b>AZO/ZnO/CdS/ CIGS/Mo/SLG</b>	Couche AZO déposée sur une Couche ZnO déposée sur une Couche CdS déposée sur une Couche CIGS déposée sur une couche Mo déposée sur Substrat SLG.
<b>AZO/ZnOS/ CIGS/Mo/SLG</b>	Couche AZO déposée sur une Couche ZnOS déposée sur une Couche CIGS déposée sur une couche Mo déposée sur Substrat SLG.
<b>BIPV</b>	Photovoltaïque Intégré au Bâtiment.
<b>CdS</b>	Couche tampon de sulfure de cadmium.
<b>CdS/CIGS/Mo/ SLG</b>	Couche CdS déposée sur une Couche CIGS déposée sur une couche Mo déposée sur Substrat SLG.
<b>CdS/SLG</b>	Couche CdS déposée sur Substrat SLG.
<b>CdTe</b>	Tellurure de cadmium.
<b>CdZnS</b>	Semi-conducteur ternaire.
<b>CIGS</b>	Semi-conducteur fait d'un alliage (Cuivre / Indium / Gallium / Sélénium).
<b>CIGS</b>	Couche absorbante.

<b>CIGS/Mo/SLG</b>	Couche CIGS déposée sur une couche Mo déposée sur Substrat SLG.
<b>CIGS/SLG</b>	Couche CIGS déposée sur Substrat SLG.
<b>CIS</b>	CuInSe <sub>2</sub> .
<b>CPV</b>	Photovoltaïque concentré.
<b>CuInGaSe<sub>2</sub></b>	Semi-conducteur fait d'un alliage (Cuivre / Indium / Gallium / Sélénium).
<b>CuInSe<sub>2</sub></b>	Diséléniure de cuivre et d'indium.
<b>E<sub>photon</sub></b>	Energie des photons.
<b>FI</b>	Facteurs d'impact.
<b>FI<sub>n</sub></b>	Facteur d'impact conservateur.
<b>f<sub>n</sub></b>	Facteur d'impact non conservateur.
<b>G</b>	Gisement solaire.
<b>GaAs</b>	Arséniure de gallium.
<b>GES</b>	Gaz à effet de serre.
<b>HIT</b>	Hétérojonctions avec couche mince intrinsèque.
<b>hν</b>	h : Constante de Planck ; ν : Fréquence célérité de la lumière dans le vide/ longueur d'onde.
<b>Imp<sub>n</sub></b>	Impact du processus n.
<b>ITO</b>	Oxyde d'indium dopé à l'étain.
<b>Mo</b>	Couche de contact arrière du molybdène.
<b>Mo/SLG</b>	Couche Mo déposée sur Substrat SLG.
<b>p-n</b>	Hétérojonctions.
<b>PV</b>	Photovoltaïque.
<b>QR</b>	Quantité de référence (Définit par défaut).
<b>S</b>	Surface de la cellule photovoltaïque.
<b>Si-a</b>	Silicium amorphe.
<b>Si-p</b>	Silicium polycristallin.
<b>SLG</b>	Substrat en verre sodocalcique.
<b>STC</b>	Standard Test Conditions ; Conditions d'essai standard.
<b>TCO</b>	Oxyde transparent conducteur.
<b>TSI</b>	Total Solar Irradiation ; Irradiation solaire totale.
<b>ZnO</b>	Couche fenêtre transparente d'oxyde de zinc.
<b>ZnO/CdS/CIGS/Mo/SLG</b>	Couche ZnO déposée sur une Couche CdS déposée sur une Couche CIGS déposée sur une couche Mo déposée sur Substrat SLG.

<b>ZnO/SLG</b>	Couche ZnO déposée sur Substrat SLG.
<b>ZnOS</b>	Couche tampon d'oxyde de sulfure de zinc.
<b>ZnOS/SLG</b>	Couche ZnOS déposée sur Substrat SLG.
<b><math>\theta</math></b>	Angle d'incidence.

### Matériaux et éléments chimiques

<b>Ag</b>	Argent.
<b>Al</b>	Aluminium.
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Alumine, ou oxyde d'aluminium.
<b>Ar</b>	Argon.
<b>Au</b>	Or.
<b>C</b>	Carbone.
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O</b>	Alcool propylique.
<b>Cd</b>	Cadmium.
<b>CdS</b>	Sulfure de cadmium.
<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH</b>	Propanol.
<b>Cl</b>	Chlore.
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dioxyde de carbone.
<b>Cr</b>	Chrome.
<b>Cu</b>	Cuivre.
<b>Cu<sub>11</sub>In<sub>9</sub></b>	Composite phases métalliques binaires.
<b>Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub></b>	Composite phases métalliques binaires.
<b>CuGaSe<sub>2</sub></b>	Composé ternaire semiconducteur absorbeur.
<b>Cu<sub>m</sub></b>	Cu-sur-In.
<b>CuInSe<sub>2</sub></b>	Composé ternaire semiconducteur absorbeur.
<b>Ga</b>	Gallium.
<b>H</b>	Hydrogène.
<b>H<sub>2</sub></b>	Dihydrogène.
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Eau , Oxidane.
<b>In</b>	Indium.
<b>In(OH,S)</b>	Hydroxyde d'indium soufré.
<b>In<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b>	Sulfure d'indium.
<b>In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub></b>	Sélénure d'indium.

<b>LiFePO<sub>4</sub></b>	Phosphate de fer lithié.
<b>Mn</b>	Manganèse.
<b>Mo</b>	Molybdène.
<b>Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Oxomolybdenum.
<b>MoO<sub>2</sub></b>	Dioxyde de molybdène.
<b>MoO<sub>3</sub></b>	Trioxyde de molybdène.
<b>N<sub>2</sub></b>	Diazote.
<b>Na</b>	Sodium.
<b>Nb</b>	Niobium.
<b>Ni</b>	Nickel.
<b>O</b>	Oxygène.
<b>O<sub>2</sub></b>	Dioxygène.
<b>O<sub>3</sub></b>	Ozone.
<b>Pt</b>	Platine.
<b>Se</b>	Selenium.
<b>Se<sub>2</sub></b>	Sélénium (monoclinique).
<b>Si</b>	Silicium.
<b>SiH<sub>4</sub></b>	Silane.
<b>SiHCl<sub>3</sub></b>	Trichlorosilane.
<b>SLG</b>	Verre sodocalcique.
<b>SnO<sub>2</sub></b>	Oxyde d'étain.
<b>Ta</b>	Tantale.
<b>Ti</b>	Titane.
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Oxyde de titane.
<b>V</b>	Vanadium.
<b>V<sub>Cu</sub></b>	Lacunes de Cu.
<b>W</b>	Tungstène.
<b>Xe</b>	Xénon.
<b>Zn</b>	Zinc.
<b>Zn(O,OH)</b>	Hydroxyde de zinc.
<b>ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	Aluminate de zinc.
<b>ZnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub></b>	Séléniure d'indium-zinc.
<b>ZnMgO</b>	Oxyde de zinc et de magnésium.

<b>ZnO</b>	Oxyde de zinc.
<b>ZnO :B</b>	Oxyde de zinc dopé au bore.
<b>ZnO :Ga</b>	Oxyde de zinc dopé au Galium.
<b>ZnOS</b>	Oxyde de sulfure de zinc.
<b>ZnS</b>	Sulfure de zinc.
<b>ZnSe</b>	Sélénure de zinc.
<b>ZnS<sub>x</sub>O<sub>1-x</sub></b>	Oxyde de Sulfure de zinc, ou x varie entre 0 et 1.

### Techniques d'élaboration des couches minces

<b>Aérogel</b>	Matériau semblable à un gel où le composant liquide est remplacé par du gaz.
<b>ALD</b>	Dépôt atomique de couches minces ; Atomic Layer Deposition.
<b>APCVD</b>	Dépôt chimique en phase vapeur à la pression atmosphérique.
<b>CBD</b>	Dépôt par bain chimique ; Chemical bath deposition.
<b>CVD</b>	Dépôt chimique en phase vapeur ; Chemical Vapor Deposition.
<b>Cz</b>	Procédure de Czochralski.
<b>Fz</b>	Méthode de la Zone Flottante.
<b>HPCVD</b>	Dépôt hybride physico-chimique en phase vapeur Hybrid Physical-Chemical Vapor Deposition.
<b>ILGAR</b>	Réaction des gaz de la couche ionique ; Ion Layer Gas Reaction.
<b>LPCVD</b>	Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression ; Low-Pressure Chemical Vapor Deposition.
<b>MBE</b>	Épitaxie par jet moléculaire ; Molecular Beam Epitaxy.
<b>MOCVD</b>	Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques ; Metalorganic vapor phase epitaxy.
<b>PECVD</b>	CVD amélioré par plasma ; Plasma enhanced CVD.
<b>PH</b>	Potentiel Hydrogène.
<b>PJCVD</b>	Jet plasma jet CVD.
<b>PLD</b>	Dépôt par laser pulsé ; Pulsed Laser Deposition.
<b>PVD</b>	Dépôts physiques en phase vapeur ; physical vapor deposition.
<b>Sol</b>	Suspension stable.
<b>Sol-gel</b>	Solution-gélification.
<b>Xérogel</b>	Matériau à réseau macromoléculaire d'oxydes, vitreux.

## Propriétés électriques

<b>B<sub>c</sub></b>	Bande de conduction.
<b>B<sub>v</sub></b>	Bande de valence.
<b>E<sub>c</sub></b>	Bande de conduction.
<b>E<sub>f</sub></b>	Niveau de fermi.
<b>E<sub>g</sub></b>	Largeur de bande.
<b>E<sub>g</sub><sup>CGS</sup></b>	Largeur de la bande interdite du CGS.
<b>E<sub>g</sub><sup>CIS</sup></b>	Largeur de la bande interdite du CIS.
<b>E<sub>v</sub></b>	Bande de valence.
<b>eV</b>	Electron volte.
<b>FF</b>	Facteur de forme.
<b>I<sub>CC</sub></b>	Courant de court-circuit (obtenu pour V=0).
<b>I<sub>d</sub></b>	Courant de saturation de la diode.
<b>I<sub>m</sub></b>	Courant à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque.
<b>I<sub>obsc</sub></b>	Densité de courant d'obscurité.
<b>I<sub>ph</sub></b>	Densité de courant photogénéré.
<b>N</b>	Dopage négative.
<b>P</b>	Dopage positif.
<b>P<sub>i</sub></b>	Puissance d'éclairément reçue par unité de surface.
<b>R<sub>p</sub></b>	Résistance parallèle, qui est liée aux courts-circuits dans la cellule.
<b>R<sub>s</sub></b>	Résistance série qui correspond aux résistances entre les couches.
<b>V<sub>CO</sub></b>	Tension en circuit ouvert (obtenu pour I=0).
<b>V<sub>eq</sub></b>	Différence de potentiel entre semi-conducteurs P et N.
<b>V<sub>m</sub></b>	Tension à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque.
<b>ZCE</b>	Zone de charge d'espace.
<b>ZQN</b>	Zones quasi-neutres.
<b>η</b>	Rendement de conversion.
<b>Φ<sub>bp</sub></b>	Barrière de faible trou.
<b>χ<sub>sc</sub></b>	Affinité électronique.

## Propriétés mécaniques

$\Delta F_c$	Ecart-type de la force appliquée durant une oscillation.
$\Delta h_{rms}$	Amplitude moyenne d'une oscillation.
<b>a</b>	Rayon de la zone de contact.
<b>Ac</b>	Aire de contact projetée.
<b>Ac</b>	Surface composite.
<b>Af</b>	Surface de film.
<b>Ap</b>	Aire projetée de l'empreinte laissée après le test d'indentation.
<b>As</b>	Surface de substrat.
<b>Bc</b>	Constante dépend du composite.
<b>Bs</b>	Constante dépend du substrat.
<b>C</b>	Constante qui dépend de la déformation du film.
<b>C<sub>fi</sub></b>	Contestante suivant l'angle $\theta$ .
<b>d</b>	Diamètre de l'empreinte.
<b>E</b>	Module de Young.
<b>e</b>	Epaisseur du film.
<b>E*</b>	Module élastique équivalent.
<b>e<sub>3</sub></b>	Epaisseur de la couche.
<b>E<sub>eff</sub></b>	Module effectif.
<b>E<sub>f</sub></b>	Module de Young de la couche.
<b>E<sub>f</sub></b>	Module de Young pour film.
<b>E<sub>ind</sub></b>	Module de Young de la pointe d'indentation.
<b>E<sub>mat</sub></b>	Module de Young du matériau.
<b>E<sub>r</sub></b>	Module de Young du revêtement.
<b>E<sub>s</sub></b>	Module de Young du substrat.
<b>E<sub>s</sub></b>	Module de Young pour substrat.
<b>F</b>	Force appliquée.
<b>F<sub>act</sub></b>	Valeur corrigée de la force.
<b>fc</b>	Fréquence de résonance de la lame revêtue.
<b>Fm</b>	Charge maximale.
<b>fs</b>	Fréquence de résonance de la lame non revêtue.
<b>G</b>	Module de cisaillement.

<b>Gc</b>	Energie.
<b>H</b>	Dureté.
<b>h</b>	Profondeur d'indentation.
<b>H<sub>0</sub></b>	Dureté intrinsèque.
<b>h<sub>act</sub></b>	Valeur corrigée du déplacement.
<b>hc</b>	Profondeur de contact.
<b>he</b>	Profondeur élastique.
<b>Hf</b>	Dureté de film.
<b>H<sub>fi</sub></b>	Dureté de la couche intermédiaire.
<b>h<sub>fi</sub></b>	Profondeur de pénétration supportée par la couche intermédiaire.
<b>hm</b>	Profondeur maximale.
<b>H<sub>mes</sub></b>	Dureté mesurée.
<b>hp</b>	Profondeur de contact (plastique).
<b>hr</b>	Profondeur résiduelle.
<b>Hs</b>	Dureté de substrat.
<b>ISE</b>	Effet de la taille d'indentation ; Indent Size Effet.
<b>JH</b>	Jönsson et Hogmark.
<b>k</b>	Constante de Boltzmann.
<b>K</b>	Déformation relative.
<b>Kc</b>	Facteur critique d'intensité de contrainte ; Ténacité.
<b>K<sub>in</sub></b>	Constante expérimentale korsunsky.
<b>mc</b>	Moment d'inertie de section du revêtement.
<b>ms</b>	Moment d'inertie de section du Substrat.
<b>Pi</b>	Poids de la couche i.
<b>Pop-in</b>	Saut de déplacement sur la courbe de charge-décharge (Nano indentation).
<b>q</b>	Charge élémentaire.
<b>R</b>	Epaisseur relative.
<b>R</b>	Rayon de la sphère.
<b>R<sub>e</sub></b>	Limite d'élasticité.
<b>RI</b>	Rahmoun et Iost.
<b>S</b>	Raideur de contact.
<b>S<sub>act</sub></b>	Valeur corrigée de la raideur.
<b>Sc</b>	Section du revêtement.



<b>Sc</b>	Aire projetée composite.
<b>Sf</b>	Aire projetée du film.
<b>Ss</b>	Section du substrat.
<b>Ss</b>	Aire projetée du substrat.
<b>t</b>	Epaisseur.
<b>tr</b>	Epaisseur du film supérieur.
<b>ti</b>	Epaisseur film intermédiaire.
<b>ti</b>	Epaisseur de la couche intermédiaire i.
<b>V</b>	Volume.
<b>V</b>	Volume compris entre la surface d'un hémisphère ayant pour diamètre la diagonale de l'empreinte et la surface de l'indenteur.
<b>Vf</b>	Volume occupé par le film.
<b>Vff</b>	Volume occupé par le film par rapport au film.
<b>Vfs</b>	Volume occupé par le film par rapport au substrat.
<b>v<sub>ind</sub></b>	Coefficient de poisson indenteur.
<b>v<sub>mat</sub></b>	Coefficient de poisson matériau.
<b>Vs</b>	Volume occupé par le substrat.
<b>Vsf</b>	Volume occupé par le substrat par rapport au film.
<b>Vss</b>	Volume occupé par le substrat par rapport au substrat.
<b>z<sub>0</sub></b>	Position de la fibre neutre.
<b><math>\alpha</math></b>	Demi-angle au sommet du cône.
<b><math>\alpha</math></b>	Paramètre traduisant la géométrie de la pointe : $\alpha=2/\pi(\pi-2)$ pour une cône, $\alpha=0,75$ .
<b><math>\beta_{R\&amp;I}</math></b>	Coefficient de déformation plastique.
<b><math>\theta_{in}</math></b>	Angle entre les faces de l'indenteur.
<b><math>\rho_c</math></b>	Masse volumique du revêtement.
<b><math>\rho_s</math></b>	Masse volumique du substrat.
<b><math>\sigma_y</math></b>	Limite d'élasticité.
<b><math>\Phi_m</math></b>	Travail élevé.
<b><math>\Psi</math></b>	Indenteur de type Berkovich d'angle apical $\Psi =65,3^\circ$ .
<b><math>\psi</math></b>	Angle de la pointe d'indentation.
<b><math>\varepsilon</math></b>	Déformation.
<b><math>\sigma</math></b>	Contrainte appliquée.
<b><math>\nu</math></b>	Coefficient de Poisson.

## Techniques de caractérisation

<b>CSM</b>	Mesure continue de la rigidité ; Continuous Stiffness Measurement.
<b>CT200</b>	machine spéciale PVD.
<b>Cu-K<math>\alpha</math></b>	Notation de Siegbahn ; Préfixe de la raie des spectres caractéristiques des éléments.
<b>DC</b>	Polarisation en courant continu.
<b>DC pulsé</b>	Polarisation en courant continu pulsé.
<b>DCM</b>	Module de contact dynamique ; Dynamic Contact Module.
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X.
<b>ESCA</b>	Spectroscopie électronique pour l'analyse chimique ; Electron spectroscopy for Chemical Analysis.
<b>FEG</b>	Canon à émission de champ ; Field Emission Gun.
<b>FIB</b>	Image coupe transversal ; Instrument à base de faisceaux d'ions.
<b>GRR</b>	Gestion et Réservations de Ressources est un logiciel particulièrement adapté pour la réservation de salles ou de matériel.
<b>HEMT</b>	Transistors à forte mobilité d'électron ; High-electron-mobility transistor.
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage.
<b>MTS</b>	Fournisseur de systèmes de test et de capteurs de position ; Systems Corporation.
<b>Nano XP</b>	Nom du nano indenteur.
<b>RF</b>	Générateur Radiofréquence.
<b>RTA</b>	Recollement thermique rapide ; Rapid Thermal Re-cooling.
<b>SEM</b>	Microscopie électronique à balayage ; Scanning Electron Microscopy.
<b>UPS</b>	Spectrométrie de Photoélectrons Ultra-violet.
<b>XPS</b>	Spectrométrie de photoélectrons X.

## Unités

<b>µm</b>	Micromètre $10^{-6}$ m.
<b>C°</b>	Celsius.
<b>Cm<sup>2</sup>/Vs</b>	Mobilité électronique ; Centimètre carré par volt * seconde.
<b>CTU<sub>h</sub></b>	Unité comparative de toxicité pour l'humain.
<b>GPA</b>	Giga pascal.
<b>K</b>	Kelvin.
<b>kg C déficitaire</b>	Déficit calorique en kilogramme.
<b>kg CO<sub>2</sub> éq</b>	Kilogramme équivalent CO <sub>2</sub> .
<b>kg SB éq</b>	Equivalent en kilogramme de l'épuisement des ressources naturelles.
<b>kg U<sup>235</sup> éq</b>	Kilogramme équivalent uranium 235.
<b>kHz</b>	Kilo Hertz $10^3$ Hz.
<b>KWc</b>	KiloWatt crête $10^3$ Wc.
<b>KWh</b>	Kilowatt-heure $10^3$ W.
<b>m<sup>3</sup> eau éq</b>	Mètre cube en eau équivalent.
<b>MHz</b>	Méga Hertz $10^6$ Hz.
<b>MJ</b>	Mégajoule $10^6$ J ;joule.
<b>mm</b>	Millimètre $10^{-3}$ m.
<b>molc H<sup>+</sup>éq</b>	Mole de H <sup>+</sup> équivalent ; Eutrophisation terrestre ; Acidification.
<b>MPa</b>	Méga pascal $10^6$ Pa.
<b>MW</b>	Mégawatt $10^6$ W.
<b>N</b>	Newton.
<b>N/mm<sup>2</sup></b>	Newton par millimètre carré.
<b>nm</b>	Nanomètre $10^{-9}$ m.
<b>nN</b>	Nano Newton $10^{-9}$ N.
<b>Pa</b>	Pascal.
<b>T</b>	Température.
<b>Toor</b>	Torr unité de mesure de la pression.
<b>W/m<sup>2</sup></b>	Watt par mètre carré.
<b>Wc</b>	Watt-crête.



# **Problématique**

## Problématique

La technologie des couches minces cuivre-indium-gallium-sélénium (CIGS) attire beaucoup d'attention, car elle peut fournir une efficacité élevée, plus de deux fois la technologie Silicium amorphe (a-Si) et moins de préoccupations environnementales que la technologie Tellurure de cadmium (CdTe).

Au niveau de la recherche, elle présente un rendement record de 22,3% comparé à la technologie du silicium massif qui est de 25% et 25,6% pour les monocristallines et les hétérojonctions avec couche mince intrinsèque (HIT).

La technologie des cellules solaires à couches minces est une solution très prometteuse, surtout lorsqu'elle est appliquée à la fabrication du verre photovoltaïque dans le bâtiment (photovoltaïque intégré au bâtiment : BIPV), où l'utilisation de la technologie cristalline du silicium conduit à une esthétique plutôt désagréable. Dans de telles applications, certaines nouvelles conceptions sont basées sur des cellules à films minces micro-modélées ou usinées au laser conduisant à une transparence de verre ajustable, tout en conservant la génération d'énergie.

L'atteinte d'une empreinte environnementale réduite nous a conduits à retirer à la fois l'étape de sélénisation et le matériau de cadmium du processus de fabrication. Notre objectif est de développer un processus de dépôt par pulvérisation cathodique uniquement. Un procédé de dépôt original pour la couche absorbante sera présenté, il regroupe les trois principales lignes directrices, à savoir l'utilisation d'une seule cible quaternaire, l'absence de processus basé sur le Sélénium (élimination des gaz ou des procédés dangereux) et un budget thermique limité. Développer une couche tampon d'oxyde de sulfure de zinc pulvérisé à température ambiante (ZnOS) comme alternative écologique.

La tenue mécanique des différentes couches composant une cellule solaire à base de CIGS aurait une incidence importante sur la longévité de cette cellule. Par conséquent, étudier les propriétés mécaniques fondamentales constitue un réel besoin. De plus certains problèmes de flexion (échantillons courbés) sont rencontrés lors du processus de fabrication, connaître les propriétés mécaniques pourra éventuellement nous aider à comprendre, expliquer et développer une solution innovante pour ce problème de flexion qui peut être très préoccupant dans l'application BIPV.



# **Introduction Générale**

## Introduction Générale

Dans le premier chapitre nous présentons les notions de base concernant les cellules solaires photovoltaïques, c'est-à-dire le rayonnement solaire, le principe de fonctionnement, la modélisation d'une cellule photovoltaïque et les filières technologiques existantes principalement ceux à base de couches minces.

Nous décrivons la structure d'une cellule solaire à base de CIGS standard, le rôle et les propriétés des différentes couches constituant cette cellule. Nous donnons un aperçu sur les différentes méthodes de dépôt des couches minces pour les cellules solaires à base de CIGS. Ensuite nous présentons une étude comparative entre les panneaux solaires à base de Silicium polycristallin et ceux en couches minces à base de CIGS.

Contrairement aux idées reçues, les énergies renouvelables ne sont pas nécessairement propres lors de leur processus de fabrication. L'exploitation de ces derniers provoque des pollutions significatives des sols et de l'atmosphère, c'est pourquoi effectuer le bilan environnemental de ces énergies est vital, on termine le chapitre par étaler l'impact environnemental des cellules PV à base de Si-p et à base de CIGS.

Le second chapitre est consacré à la présentation de certaines notions générales sur les propriétés mécaniques, principalement la dureté et le module de Young. Une description détaillée de la nanoindentation et les méthodes d'analyse des données expérimentales sont démontrées.

La dureté des revêtements est très difficile à déterminer avec précision du fait de l'influence du substrat. Cependant, il existe une règle qui doit être assez bien respectée pour mesurer une dureté directement sur une surface, il faut que la profondeur de l'empreinte soit inférieure à un dixième de l'épaisseur du revêtement, ceci afin de minimiser l'influence du substrat. Pour contourner ces problèmes, on peut utiliser des charges faibles (micro dureté et nano dureté) pour limiter la profondeur de pénétration, mais, dans ce cas, l'empreinte peut être masquée par les défauts de surface du revêtement. Le troisième chapitre est consacré à la présentation des différents modèles de dureté, mono et multi couches, qui prennent en compte l'influence du substrat. Ainsi nous développons dans ce chapitre la modélisation des couches et multicouches de la cellule photovoltaïque.

Le chapitre IV est dédié à l'étude expérimentale qui consiste en l'élaboration de la cellule solaire à base de CIGS et l'étude de ses propriétés mécaniques. Les détails de la technique de préparation des échantillons et de l'expérience de nanoindentation sont aussi présentés.

Un procédé de dépôt original pour la couche absorbante sera présenté. Il regroupe les trois principales lignes directrices, à savoir l'utilisation d'une seule cible quaternaire, l'absence de processus basé sur le Sélénium et un budget thermique limité. Afin d'arriver à un processus de dépôt par pulvérisation cathodique uniquement, nous développons une couche tampon d'oxyde de sulfure de zinc pulvérisé à température ambiante (ZnOS) alternative à la couche de sulfure de cadmium (CdS) qui est déposée en utilisant un procédé chimique.

On croit que la tenue mécanique des différentes couches composant une cellule solaire à base de CIGS affecte fortement la longévité de cette cellule. Par conséquent, l'étude des propriétés mécaniques fondamentales des différentes couches composant une cellule solaire CIGS est un besoin réel.

La nanoindentation est une méthode bien connue pour la caractérisation des matériaux, et elle s'intéresse beaucoup au domaine des couches minces. Son principe réside dans la pression d'un indenteur très petit et dur, également appelé indenter, de propriétés mécaniques et de géométrie connues, sur la surface du matériau à caractériser. L'empreinte résultante est utilisée pour déduire les propriétés mécaniques du matériau étudié. Nous avons utilisé cette méthode pour déterminer la valeur de la dureté (H) et du module de Young (E) des différentes couches élémentaires composant la cellule solaire à base de CIGS, à savoir la couche de contact arrière du molybdène (Mo), la couche absorbante (CIGS), la couche tampon de sulfure de cadmium (CdS) et des couches alternatives d'oxyde de sulfure de zinc (ZnOS) et finalement de la couche fenêtre composée des couches transparentes d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO). Chacune des couches est déposée séparément sur un substrat en verre sodocalcique. Nous rapportons les valeurs de la dureté (H) et du module de Young (E) pour chaque matériau, en utilisant les tests d'indentation et un modèle analytique. La couche Mo est restée la plus dure et la plus rigide, avec  $H = 8,7$  GPa et  $E = 185$  GPa, tandis que la couche CIGS a montré de mauvaises propriétés mécaniques  $H = 3$  GPa et  $E = 58$  GPa. D'autre part, la similitude observée dans les propriétés mécaniques des couches ZnO et ZnOS pourrait être attribuée à la similarité de leurs microstructures. Le même travail a été reproduit sur des structures multicouches en utilisant le modèle analytique de Rahmoun et Iost.





## **Chapitre I**

# **Etude bibliographique sur les couches minces à base de CIGS**

## 1. Introduction

Dans le premier chapitre nous présentons les notions de base concernant les cellules solaires photovoltaïques, c'est-à-dire le rayonnement solaire, le principe de fonctionnement, la modélisation d'une cellule photovoltaïque et les filières technologiques existantes principalement ceux à base de couches minces.

Nous décrivons la structure d'une cellule solaire à base de CIGS standard, le rôle et les propriétés des différentes couches constituant cette cellule. Nous donnons un aperçu sur les différentes méthodes de dépôt des couches minces pour les cellules solaires à base de CIGS. Ensuite nous présentons une étude comparative entre les panneaux solaires à base de Silicium polycristallin et ceux en couches minces à base de CIGS.

Contrairement aux idées reçues, les énergies renouvelables ne sont pas nécessairement propres lors de leur processus de fabrication. L'exploitation de ces derniers provoque des pollutions significatives des sols et de l'atmosphère, c'est pourquoi effectuer le bilan environnemental de ces énergies est vital, on termine le chapitre par étaler l'impact environnemental des cellules PV à base de Si-p et à base de CIGS.

## 2. Les énergies renouvelables

Les énergies renouvelables se définissent selon l'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) comme des énergies produites par un processus naturel (rayonnement solaire, vent, marée...), et qui contrairement aux énergies fossiles sont inépuisables et n'émettent pas de gaz à effet de serre. La palette des énergies renouvelables est variée, on peut citer l'énergie éolienne, géothermique, hydraulique, marémotrice ou encore la plus prometteuse l'énergie solaire photovoltaïque (PV).

## 2.1. Pourquoi développer les énergies renouvelables

Les énergies renouvelables constituent une réelle opportunité pour répondre à une partie de nos besoins énergétiques dans le respect d'impératifs environnementaux, sociaux, économiques, stratégiques et éthiques.

L'utilisation des énergies renouvelables n'est évidemment pas nouvelle. Mais, avec l'avènement de la révolution industrielle, elles ont été marginalisées au profit d'autres sources d'énergie que l'on pensait plus prometteuses, depuis quelques décennies. Cependant, la pollution atmosphérique, le réchauffement climatique, les risques du nucléaire ont fait prendre conscience de la nécessité d'une organisation de la société qui respecte l'environnement dans lequel nous vivons. Dans le cadre de cette réorientation vers une plus grande viabilité c'est-à-dire le "développement durable"[\[Lhioreau 05\]](#).

### 2.1.1. Sur le plan environnemental

- Absence d'émissions de gaz à effet de serre (GES).
- Absence du risque de pollution aérienne, terrestre, aquatique et maritime.
- Réduction, à certaines conditions, des émissions de poussières et autres substances toxiques liées à la combustion d'énergie.
- Absence d'autres risques d'accidents catastrophiques (centrales nucléaires, stockage de déchets nucléaires, ...). [\[Lhioreau 05\]](#).

### 2.1.2. Sur le plan économique

- Réduction du risque financier et de l'endettement où chaque pays aura la possibilité d'être autonome énergétiquement.
- Impact sur l'emploi local [\[Lhioreau 05\]](#).

### 2.1.3. Sur le plan politique

- Réduire la dépendance énergétique.
- Favorise une politique énergétique plus démocratique.
- Contribue aussi à réduire les tensions internationales en réduisant la compétition autour de ressources stratégiques qui se raréfient [Lhioreau 05].

## 3. L'énergie solaire photovoltaïque

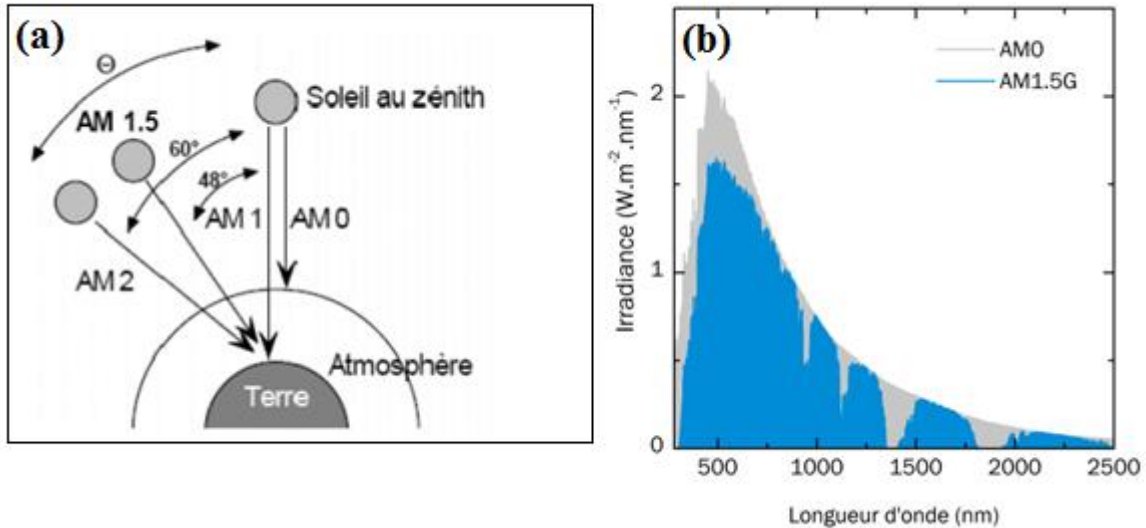
L'énergie solaire photovoltaïque fait l'objet d'un grand intérêt ces dernières années. Elle est une énergie non polluante et apporte de réelles solutions aux divers problèmes qui se posent actuellement concernant le changement climatique, et la crise énergétique. Son principe consiste à transformer l'énergie solaire en une énergie électrique. La connaissance du spectre solaire qui arrive sur la terre est donc indispensable.

### 3.1. Le rayonnement solaire

Le développement, l'optimisation et la caractérisation des cellules photovoltaïques impliquent une certaine connaissance de la source d'énergie utilisée, le soleil. La surface de celui-ci se comporte comme un corps noir à la température d'environ 5800K. Le spectre du rayonnement électromagnétique émis par ce dernier est donc à peu près équivalent à celui d'un corps noir à cette même température. L'irradiance de ce rayonnement arrivant sur l'atmosphère terrestre (*Total Solar Irradiance, TSI*) est de 1366 W/m<sup>2</sup>. En traversant l'atmosphère, une partie du spectre est absorbée par les différents gaz (O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> notamment) ou particules présents. Ainsi, l'énergie solaire disponible en surface de la terre est réduite, et ce en fonction de la distance traversée dans l'atmosphère par le rayonnement, cette distance, appelée masse d'air (AM), est fonction de l'angle d'incidence  $\theta$  du rayonnement par rapport au zénith. La masse d'air vaut :

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (\text{Eq I.1})$$

Afin de standardiser les méthodes de mesure, un spectre a été défini comme référence internationale. Il s'agit du spectre AM1.5G (Global), correspondant à une masse d'air de 1.5 et un angle  $\theta$  de  $48.2^\circ$ . Global signifie que le spectre tient compte du rayonnement direct ainsi que du rayonnement diffus. Le spectre extra-terrestre (AM0) et de référence avec masse d'air (AM1.5G) sont comparés dans la **figure I.1**, [Oussidhoum 15] [Roger 06].



**Figure I.1.** a- Radiation spectral pour différentes masses d'air [Wenham 94], b-Spectres AM0 (extra-terrestre) et AM1.5G (référence terrestre) du rayonnement solaire.

Ainsi, l'irradiance totale exploitable en surface de la Terre est réduite à environ  $1000 \text{ W/m}^2$ , sous forme de rayonnements dont la longueur d'onde s'étend de  $280 \text{ nm}$  à environ  $2500 \text{ nm}$ .

On appelle STC (Standard Test Conditions), les conditions normalisées de test de panneaux solaires. Celles-ci sont caractérisées par un rayonnement de  $1000 \text{ W/m}^2$ , un spectre solaire AM1.5 et une température ambiante de  $25^\circ\text{C}$ .

### 3.2. Historique du photovoltaïque

En s'appuyant sur plusieurs références [Chapin 54] [Oussidhoum 15], [Kara 12] on arrive à exposer l'histoire du photovoltaïque.

- 1839** Découverte de l'effet photovoltaïque par Alexandre Edmond Becquerel. Il avait observé que certains matériaux faisaient des étincelles lorsqu'ils étaient exposés à la lumière. Il démontra qu'il s'agissait d'une conversion directe de la lumière en électricité.
- 1873** Découverte de la photoconductivité du sélénium par Willoughby Smith.
- 1875** Werner Von Siemens expose devant l'Académie des Sciences de Berlin, un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs.
- 1877** Adams et Day, démontrent un effet analogue à la photoconductivité dans les solides en utilisant l'élément sélénium.
- 1912** Albert Einstein expliqua le phénomène photoélectrique
- 1920** Lange a réussi à fabriquer des cellules solaires utilisables industriellement avec une bonne reproductibilité de leurs caractéristiques.
- 1954** Trois chercheurs américains, Gerald Pearson, Daryl Chapin et Calvin Fuller, mettent au point une cellule photovoltaïque à base de silicium monocristallin, le rendement était de 6 %.
- 1958** Une cellule avec un rendement de 9 % est mise au point. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace. C'était le seul procédé non nucléaire d'alimentation des satellites en énergie. Il faut savoir par exemple que les images satellites reçues par notre téléviseur ne nous parviennent que grâce à l'énergie photovoltaïque.
- 1973** La première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'Université de Delaware. C'est dans les années soixante-dix avec la crise énergétique, que les cellules solaires ont connu leurs premières applications terrestres.
- 1975** S. Wagner et coll. avaient rapporté la préparation d'hétérojonctions p-n  $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$  à partir d'un monocristal  $\text{CuInSe}_2$ .
- 1983** La première voiture alimentée par énergie photovoltaïque parcourt une distance de 4000 km en Australie.
- 1995** Des programmes de toits photovoltaïques raccordés au réseau ont été lancés, au Japon et en Allemagne, et se généralisent depuis 2001.

- 2000** Exploitation du PV pour la production de l'électricité injectée au réseau dans plusieurs pays développés.
- 2004** Mise en place des politiques favorables pour le PV Réalisation des centrales PV ayant des puissances de dizaines de MW.

### 3.3. L'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est le phénomène physique permettant la transformation de l'énergie solaire en énergie électrique, il consiste en l'apparition d'une force électromotrice aux bornes d'un dispositif, appelé cellule solaire, soumis à un éclairage.

L'effet photovoltaïque consiste en 4 étapes :

- Absorption des photons par un matériau semi-conducteur.
- Formation des paires électron-trou.
- Dissociation des paires électron-trou.
- Circulation des porteurs dans la charge.

#### 3.3.1. Absorption des photons par un matériau semi-conducteur

Les matériaux semi-conducteurs sont capables d'absorber des photons dont l'énergie ( $E_{\text{photon}}$ ) est supérieure à la largeur de bande interdite.

$$E_{\text{photon}} = h\nu \quad (\text{Eq I. 2})$$

Un semi-conducteur est un matériau pour lequel il existe une probabilité non nulle pour qu'un électron de la bande de valence ( $E_v$ ) passe dans la bande de conduction ( $E_c$ ). Il est caractérisé par la largeur de sa bande interdite (appelée « Gap »).

$$E_g = E_c - E_v \quad (\text{Eq I. 3})$$

On définit le niveau de Fermi comme le dernier niveau d'énergie occupé par les électrons à une température de 0 Kelvin. Dans un semi-conducteur, il se situe dans la bande

interdite. Dans un semi-conducteur, il se situe dans la bande interdite [Duchatelet 12] [Roger 06] [Leonard 13].

### 3.3.2. Formation des paires électron-trou (La jonction P-N)

Le dopage de type P est assuré par l'introduction de défauts de type accepteur dans la structure du matériau qui conduit à un excès de trous dans la bande de valence. Les trous sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de valence.

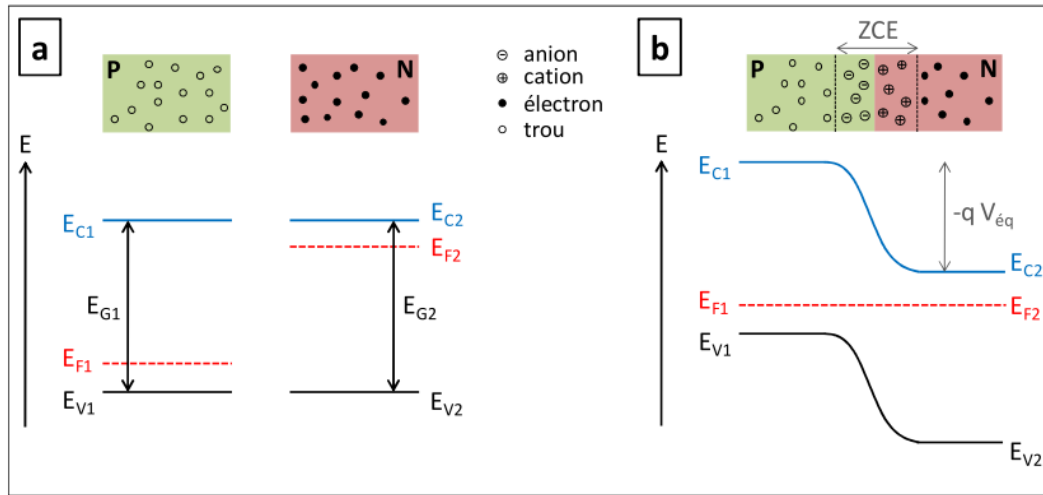
Le dopage de type N est assuré par l'introduction de défauts de type donneur dans la structure du matériau, qui conduit à un excès d'électrons dans la bande de conduction. Les électrons sont alors les porteurs majoritaires. Le niveau de Fermi est dans ce cas proche de la bande de conduction.

La mise en contact d'un semi-conducteur de type P et d'un semi-conducteur de type N crée la jonction P-N. Cette mise en contact va entraîner une migration des porteurs majoritaires de chaque semi-conducteur de part et d'autre de la jonction afin d'équilibrer les niveaux de Fermi.

Cette migration va conduire à un appauvrissement en porteur de la zone située à proximité de l'interface des deux semi-conducteurs, laissant ainsi des charges fixes sur des ions, chargés négativement dans la partie P et positivement dans la partie N. Dans cette zone de déplétion, appelée zone de charge d'espace (ZCE), le semi-conducteur de type P devient chargé négativement, et le semi-conducteur de type N devient chargé positivement. Une différence de potentiel ( $V_{eq}$ ) s'établit alors à l'interface des deux semi-conducteurs, créant ainsi un champ électrique orienté de P vers N [Duchatelet 12].

La **figure I.2**, représente les diagrammes énergétiques des deux semi-conducteurs avant et après leur mise en contact, la position des bandes de valence ( $B_V$ ), des bandes de conduction ( $B_C$ ), des niveaux de Fermi ( $E_F$ ) et des largeurs de bande interdite ( $E_g$ ).

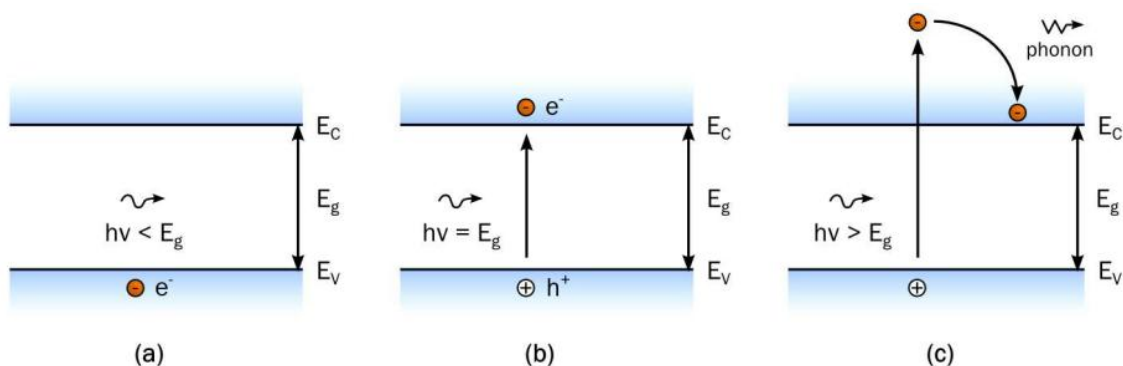




**Figure I.2.** Diagramme énergétique des semi-conducteurs de type P et N avant (a), et après (b) mise en contact, [Duchatelet 12].

Lorsque les deux semi-conducteurs sont issus d'un même matériau, on parle d'homojonction (comme les cellules solaires à base de silicium). Lorsqu'ils sont issus de matériaux différents, on parle d'hétérojonction (comme les cellules à base de CIGS).

L'énergie du photon est absorbée par un électron de la bande de valence, qui est transféré dans la bande de conduction. Son absence dans la bande de valence est modélisée par un trou, porteur de charge positive. L'absorption du photon génère ainsi une paire électron-trou. La **figure I.3** montre les différentes interactions entre un photon et un semi-conducteur. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure à celle de la bande interdite du matériau, l'excès d'énergie est libéré par l'électron sous forme de phonons et donc de chaleur (thermalisation).

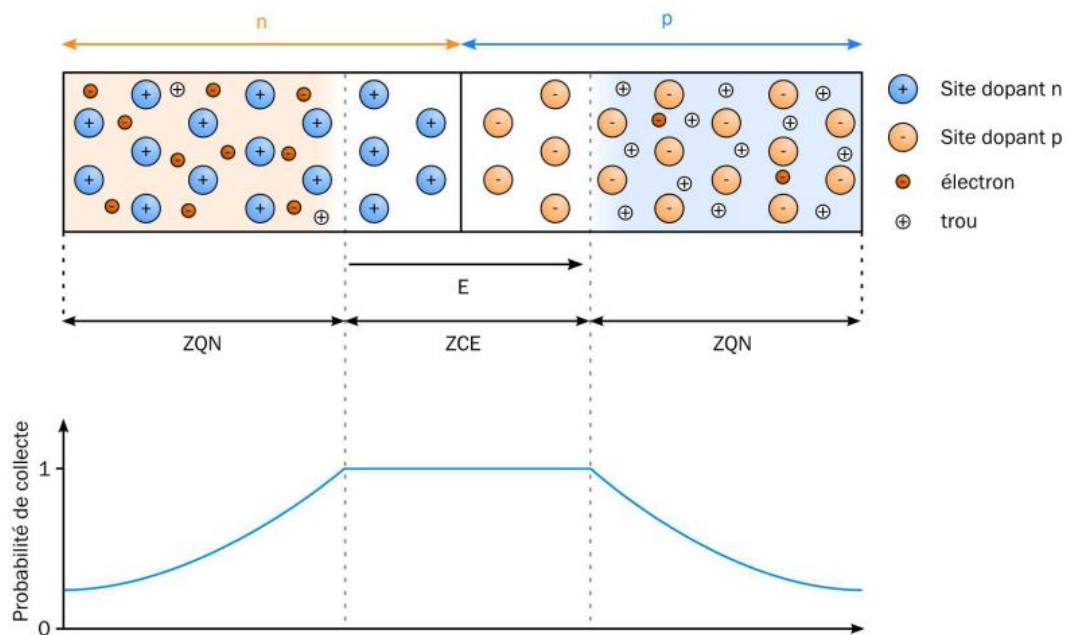


**Figure 1.3 a)** Transmission d'un photon d'énergie  $E_{\text{photon}} < E_g$ , **b)** Absorption d'un photon d'énergie  $E_{\text{photon}} = E_g$  et formation d'une paire électron-trou. **c)** Absorption d'un photon d'énergie  $E_{\text{photon}} > E_g$ , formation d'une paire électron-trou et thermalisation de l'électron par émission de chaleur (phonon) [Roger 06].

### 3.3.3. Dissociation des paires électron-trou

Un matériau semi-conducteur seul ne permet pas de générer du courant électrique. En effet, les paires électron-trou ne sont pas collectées et elles se recombinent donc toutes au bout d'un temps caractéristique  $\tau$  (temps de vie des porteurs) [Roger 06].

Le champ électrique formé par la jonction (P-N) est présent dans la zone de déplétion (ZCE) sépare les électrons et les trous. Celui-ci conduit chaque type de porteur vers la zone où il est le porteur majoritaire (les électrons vers la zone n et les trous vers la zone p). La **figure 1.4** présente un schéma d'une jonction p-n, ainsi que la courbe de la probabilité de collecte des porteurs en fonction de la position.



**Figure 1.4** – Schéma d'une jonction p-n représentant : la zone de charge d'espace (ZCE), les zones quasi-neutres (ZQN), les différents porteurs de charge, les sites dopants et le champ électrique E. La courbe inférieure montre la probabilité de collecte des porteurs photo générés en fonction de la position [Roger 06].

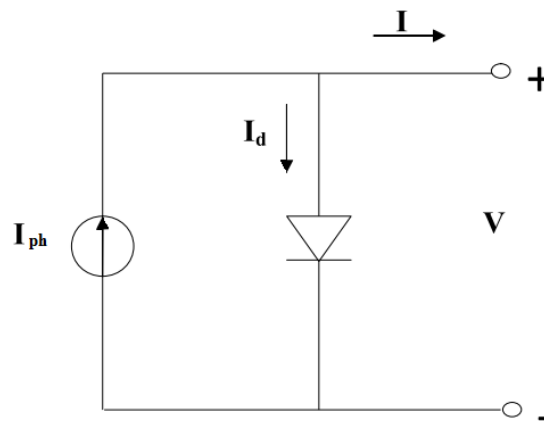
### 3.3.4. Circulation des porteurs dans la charge

On peut noter que la probabilité de collecte est maximale dans la zone de déplétion car le champ électrique sépare efficacement les paires électron-trou. Dans les zones quasi-

neutres, c'est la diffusion qui permet aux porteurs de se déplacer. Ainsi, dans ces zones seuls les porteurs générés à une distance par rapport à la zone de charge d'espace qui est inférieure à leur longueur de diffusion pourront être collectés [Roger 06].

### 3.4. Modélisation de la cellule photovoltaïque

Une cellule solaire idéale peut être représentée par une source de courant photogénéré ( $I_{ph}$ ) reliée en parallèle avec une diode formée par la jonction PN et traversée par le courant ( $I_d$ ), comme le montre la **figure I.5**.



**Figure I.5** Circuit équivalent de la cellule solaire idéale sous éclairage.

Le courant délivré sur une charge par une cellule photovoltaïque éclairée s'écrit :

$$I(V) = I_{ph} - I_{obsc}(V) \quad (Eq\ I.4)$$

Avec  $I_{ph}$  : densité de courant photogénéré  
 $I_{obsc}$  densité de courant d'obscurité.

Pour une cellule photovoltaïque idéale, l'équation (Eq I.4) peut être écrite sous la forme suivante : [Oleksiy 05]

$$I(V) = I_{ph} - I_d(e^{(qV/kT)} - 1) \quad (Eq\ I.5)$$

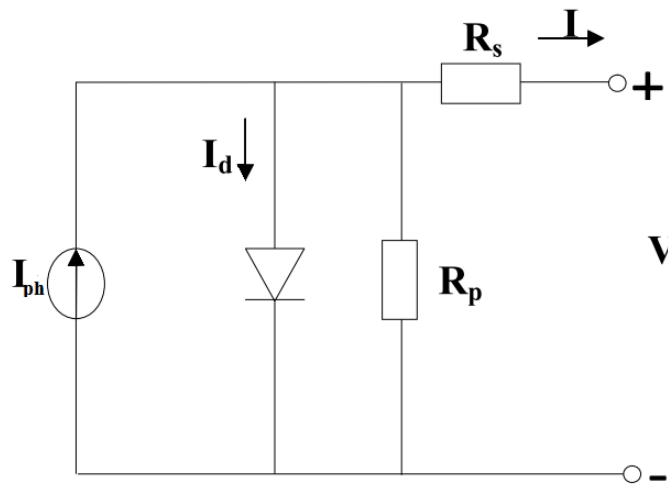
Avec  $I_d$  : courant de saturation de la diode,  
 $q$  : charge élémentaire,  
 $k$  : constante de Boltzmann,  
 $T$  : température.

Dans une cellule solaire réelle, constitué de plusieurs couches, différents termes viennent s'ajouter (**Figure I.6**), d'où l'équation (Eq I.5) devient :

$$I(V) = I_d(e^{(qV/kT)} - 1) + \frac{V - I R_s}{R_p} - I_{ph} \quad (\text{Eq I.6})$$

Avec  $R_s$  : La résistance série qui correspond aux résistances entre chaque couche ;

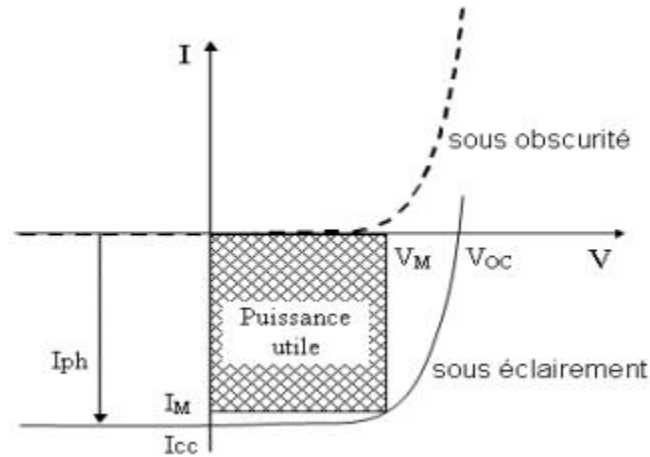
$R_p$  : La résistance parallèle, qui est liée aux courts-circuits dans la cellule ;



**Figure 1.6** la représentation du circuit équivalent d'une cellule réelle modèle à une diode.

Une ou plusieurs diodes supplémentaires, traduisant les différents mécanismes de recombinaison pouvant se produire dans la cellule (le facteur d'idéalité et la densité de courant de saturation diffère pour chaque diode). Un modèle à deux diodes est souvent utilisé pour les cellules solaires [\[Ribeaucourt 11\]](#).

Ainsi, dans une cellule photovoltaïque, deux courants s'opposent : le courant d'éclairement et un courant de diode appelé courant d'obscurité qui résulte de la polarisation du composant. La caractéristique d'une cellule sous obscurité est identique à celle d'une diode. Sous éclairage, la caractéristique a l'allure présentée sur la **figure I-7**.



**Figure 1.7** Caractéristiques  $I=f(V)$  sous obscurité et sous éclairement d'une cellule photovoltaïque [Oleksiy 05].

A partir de la caractéristique  $I(V)$  de la cellule photovoltaïque, on déduit les paramètres électriques propres à la cellule et notamment : [Oleksiy 05]

- $I_{CC}$  : courant de court-circuit (obtenu pour  $V=0$ ) ;
- $V_{CO}$  : tension en circuit ouvert (obtenu pour  $I=0$ ) ;
- $I_m$  : courant à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque ;
- $V_m$  : tension à la puissance maximale de fonctionnement de la cellule photovoltaïque ;
- $\eta$  : rendement de conversion ;
- FF : facteur de forme.

$\eta = (\text{Puissance électrique maximale fournie}) / (\text{Puissance solaire incidente}) :$

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_i S} = \frac{FF V_{CO} I_{CC}}{P_i} \quad (\text{Eq 1.7})$$

Avec  $P_i$  : puissance d'éclairement reçue par unité de surface ;  
 $S$  : surface de la cellule photovoltaïque.

Facteur de Forme =  $(\text{Puissance maximale délivrée sur la charge}) / (V_{CO} \times I_{CC}) :$

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{CO} I_{CC}} \quad (\text{Eq 1.8})$$

### 3.5. Les filières du photovoltaïque

Un module photovoltaïque est constitué de cellules photovoltaïques associées en série ou en parallèle et constitue l'unité de base pour les installations solaires. Plusieurs filières photovoltaïques se sont développées. Quatre générations technologiques coexistent, à des stades différents de maturité, dont les Cellules en Silicium Cristallin, Cellules en Couches Minces, Cellules organiques, le photovoltaïque concentré (CPV).

#### 3.5.1. La première génération Silicium

Les panneaux photovoltaïques de première génération sont constitués principalement de fines plaques de silicium mono ou multi-cristallin. Elles représentent plus de 70% des cellules existantes.

Cette filière est divisée en trois groupes

- Cellule à base des matériaux multi cristallins,
- Cellule à base des matériaux monocristallins,
- Cellule à base d'empilement des composites de matériaux III-IV [Xu 14].

Le silicium est très répandu à la surface de la croûte terrestre sous forme oxydée ( $\text{SiO}_2$ ). Ce matériau de base nécessite d'être réduit et purifié afin d'obtenir un matériau de qualité électronique requis pour la réalisation des cellules photovoltaïques [Alain 00].

#### Réduction de la silice

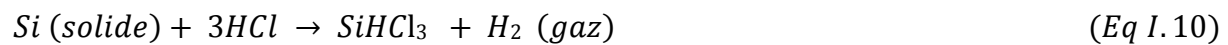
On réalise d'abord une électrolyse dans un four à arc pour atteindre une température assez élevée pour faire fondre la silice. La silice est mélangée à du carbone. Réaction principale :



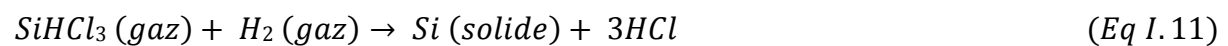
Le silicium obtenu à une pureté de 98%, il faut encore le purifier pour obtenir un matériau de qualité électronique.

### Purification du silicium

On effectue alors une purification chimique. Le choix de la méthode est lié à l'application, l'une des méthodes, consiste à faire une distillation à partir de  $\text{SiHCl}_3$  (trichlorosilane) liquide à température ambiante :



Le rendement de la réaction est égal à 90%. On a effectué une première purification car des précipités chlorés ne se mélangent pas au trichlorosilane. Puis le  $\text{SiHCl}_3$  (qui a une température d'ébullition faible:  $31.8^\circ\text{C}$ ) est purifié par distillation fractionnée, il est plus volatil que les chlorures des principales impuretés. Ce trichlorosilane purifié est ensuite réduit pour redonner du silicium :



Après la distillation, la teneur en impuretés actives est inférieure à 1ppm, le silicium est alors de qualité électronique. Le silicium pur obtenu (donc intrinsèque) doit maintenant subir un double traitement à la fois d'enrichissement en matériau dopant afin d'en faire du silicium extrinsèque de type p ou n comportant une proportion d'une impureté connue et d'obtenir de plus un monocristal convenablement orienté [Benmedour 10].

### Silicium monocristallin

En effet, le silicium précédemment obtenu était polycristallin, il y a nécessité de le transformer en monocristallin pour améliorer sa conductivité. Cette opération est réalisée dans un four à partir du bain fondu selon deux méthodes, la Procédure de Czochralski (CZ) ou la méthode de la Zone Flottante (FZ). Le produit sera ensuite découpé en plaquettes de 180 à 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, cette étape entraîne une perte importante (jusqu'à la moitié) du matériau. Il est à noter que les dispositifs par (Fz) donnent des meilleurs rendements que pour la méthode (Cz) qui est moins onéreuse, les rendements sont légèrement inférieurs.

### Avantages

Les avantages de l'utilisation du Si monocristallin sont :

- La très bonne stabilité.
- Les durées de vie des dispositifs qui peuvent atteindre les 35 ans, ce qui amortira leurs coûts.
- Ces cellules ont un bon rendement (20 à 25%).

### Inconvénient

Malgré le meilleur rendement enregistré aujourd'hui pour les cellules à base de silicium, celles-ci présentent un certain nombre d'inconvénients

- La rigidité.
- Le gap : 1.1eV inférieur au gap idéal (1.5eV).
- Nécessité d'une grande pureté du silicium.
- Fabrication onéreuse : purification du silicium et beaucoup de perte du matériau lors de la découpe des lingots en couche fine pour la fabrication des panneaux.
- Efficacité des cellules au silicium polycristallin est pénalisée par un taux de reconversion des porteurs plus élevé que dans le silicium monocristallin [Ribeaucourt 11].
- La croissance des lingots de silicium qui nécessite une température d'environnement élevée jusqu'à 800°C, ce qui demande une importante consommation d'énergie.
- L'utilisation d'équipements lourds de production [Xu 14].

### Etat de la recherche.

On cherche surtout actuellement à faire une fabrication de masse pour pouvoir diminuer les prix du kWh. On développe des architectures de cellules en silicium cristallin à base de couche mince et des techniques de dépôts du silicium sur un substrat.

Malgré les progrès des procédés de conception et de mise en forme cette technologie reste plus onéreuse que celle en couches minces.

### **3.5.2. Deuxième génération couche minces**

Dans l'objectif de répondre aux problèmes liés aux procédés de réalisation, et dans le but de diminuer les coûts de production, on fait appel aujourd'hui à la technologie des couches minces qui présente un vaste domaine d'étude qui concerne plusieurs branches d'activité dont le photovoltaïque, le génie chimique, le génie nucléaire etc.

La faible consommation de matière, l'élaboration directe du matériau par les techniques de dépôt sur un matériau support de faible coût comme le verre, l'acier,



céramique, silicium métallurgique ou un polymère sans avoir besoin d'autres étapes de mise en forme coûteuses comme le sciage, font de la technologie en couche mince une solution particulièrement attractive pour les cellules photovoltaïques.

De très nombreux efforts de recherche ont donc été entrepris sur un assez grand nombre de matériaux, depuis une quarantaine d'années, afin d'arriver à des cellules photovoltaïques en couche mince possédant à la fois, un bon rendement de conversion et un faible coût.

Il existe trois filières principales :

- la filière du silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H).
- la filière tellure de cadmium (CdTe).
- la filière des composés chalcogénures à structure chalcopyrite basé sur le  $\text{CuInGaSe}_2$  (CIGS).

Il est à noter qu'il existe aussi une autre filière à base de composé III-V (principalement GaAs), qui reste une filière à coût élevé, utilisée particulièrement dans le domaine spatiale [Ferdin 09].

### 3.5.2.1. La filière Silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H)

Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) est un matériau issu de la famille des semi-conducteurs; cette forme de semi-conducteurs a été découverte vers le début des années soixante; dans un premier temps elle n'était pas utilisable car elle avait beaucoup trop de défauts.

C'est l'hydrogène qui, en saturant les liaisons pendantes, rend le silicium amorphe utilisable. L'hydrogène permet de réduire les liaisons pendantes de 99,99%. Il n'y a donc presque plus d'états profonds qui agissent comme des centres recombinants. De plus, en se liant aux atomes de silicium (liaisons covalentes), il entraîne la disparition d'une partie des états localisés. Mais, une incorporation excessive de l'hydrogène peut entraîner la rupture des liaisons faibles et l'introduction de nouvelles liaisons pendantes. Un équilibre donc se met en place. La concentration d'hydrogène doit varier entre 6% et 35%, ce qui dépasse largement la densité nécessaire à la passivation des liaisons pendantes [Oussidhoum 15].

La technique la plus utilisée pour fabriquer les cellules au silicium amorphe est le dépôt par plasma. En effet, les couches de silicium amorphe hydrogéné sont déposées directement sur des substrats de verre à partir de la décomposition du silane ( $\text{SiH}_4$ ) par décharge radiofréquence dans une enceinte sous vide secondaire [Ferd 09] [Daranfed 13].

Le Silicium amorphe peut être déposé en couches minces de manière moins coûteuse qu'en croissance polycristalline, par évaporation sous vide ou pulvérisation cathodique (§4.3.1.1.).

Ce matériau possède un gap de 1.7 eV, son coefficient d'absorption de la lumière visible est 50 fois supérieur à celui du silicium cristallin. Il absorbe donc la lumière beaucoup plus fortement, donc fonctionnement possible sous faible éclairage. Les des coûts de production sont réduits par exemple une couche de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur suffit à capter le rayonnement reçu sur terre. En pratique, l'épaisseur des jonctions peut descendre jusqu'à 0,2  $\mu\text{m}$  [Ferd 09].

Hormis leur faible rendement, qui ne dépassent pas les 12 %, on raison d'une faible mobilité des porteurs et souffrent d'un problème de dégradation des performances causée par l'exposition à la lumière : c'est l'effet Staebler-Wronski. Les cellules a-Si présentent un inconvénient majeur : leurs performances diminuent rapidement de 10 % à 20 % de leur puissance durant les trois à six premiers mois d'exploitation. Le silicium amorphe souffre d'un effet de vieillissement lié à l'instabilité de l'hydrogène dans sa structure due aux effets de surface et aux réactions chimiques avec le milieu extérieur ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , ...) [Xu 14]. La concentration d'hydrogène dans le silicium amorphe a une influence sur les discontinuités de bande. Elle peut nettement les modifier et celles-ci ont une grande influence sur les caractéristiques de la cellule [Oussidhoum 15].

### 3.5.2.2. La filière CdTe

Cette filière a été l'une des premières étudiées (1963), Le CdTe (type p) est ordinairement couplé avec le CdS (type n) pour former une hétérojonction. Les premières hétérojonctions (CdTe/CdS / $\text{SnO}_2$  / verre) sont apparues en 1969 et le premier module CdS/CdTe date de 1972.

Un certain nombre de méthodes de dépôt de couches minces de CdTe a déjà été mis au point. Par exemple les techniques d'évaporation du composé, dont la plus élaborée est celle

mise au point par Elliott, les techniques d'évaporation des composants, comme celle décrite par D. A. Cusano, la technique de transport gazeux par voie chimique, utilisée par Zh. I. Alferov et al [Piadjet 66].

ce matériau possède un gap optique direct, de l'ordre de 1,5 eV, et une forte absorption qui permet en moins de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur d'absorber la quasi-totalité du spectre visible.

Son affinité électronique est de 4,28 eV. Il offre des possibilités d'être dopé de type n ou de type p avec une tendance naturelle au type p, due à des lacunes de cadmium, les mobilités des porteurs peuvent atteindre, dans le monocristal 1200  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  pour les électrons et 80  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  pour les trous [Oussidhoum 15].

Il présente une bonne stabilité et le rendement de ses cellules peut atteindre 16.5 % [Daranfed 13]. Les cellules à base de CdTe sont les premières à présenter un coût de production inférieur à 1  $\$/\text{Wc}$  (par watt-crête) [Ribeaucourt 11].

Cette filière a rencontré des difficultés qui ont ralenti son utilisation à grande échelle, à savoir :

- La sensibilité à l'humidité.
- La présence de Cd qui est un matériau toxique le rend relativement inapproprié à une application destinée au grand public.
- La difficulté de réaliser des contacts ohmiques stables [Daranfed 13].

### 3.5.2.3. La filière chalcopyrite CIGS

La technologie basée sur CIGS a donc attiré beaucoup d'attention, car elle peut fournir une efficacité élevée, plus de deux fois la technologie a-Si et moins de préoccupations environnementales que la technologie CdTe.

Récemment, des avancées remarquables ont été obtenues sur les chalcopyrites, avec comme référence le diséléniure de cuivre et d'indium ( $\text{CuInGaSe}_2$ ) ou (CIGS). Cette filière est devenue donc rapidement la filière couche mince de référence.

Le champ de recherche sur ces matériaux couches minces reste relativement ouvert. Toute la gamme des matériaux possibles n'a pas été étudiée en détail. De nombreux efforts sont encore nécessaires pour obtenir une mise en œuvre assurant à la fois le coût minimum et le rendement maximum [Xu 14].

Cette filière qui fait l'objet de notre étude, sera bien détaillée dans la dernière partie de ce chapitre.

### 3.5.3 Troisième génération organique

Les panneaux solaires de troisième génération sont constitués de molécules organiques. Il y a trois types de cellules photovoltaïques organiques : les moléculaires, celles en polymères et les organiques hybrides.

Ces technologies sont encore au stade de la recherche et du développement. Néanmoins, ces cellules sont déjà utilisées dans certaines applications spécifiques à faible consommation et forte valeur ajoutée comme les calculatrices ou le rechargement des appareils nomades.

Il est parfois difficile de trouver un matériau absorbant l'ensemble du spectre solaire avec un fort coefficient d'absorption. Les cellules multifonctions III-V dites « de troisième génération » répondent à cette problématique. En effet il s'agit de l'empilement de divers composés III-V, chacun optimisés pour absorber une partie du spectre solaire avec efficacité.

Les semi-conducteurs organiques peuvent présenter une intéressante alternative au Silicium du fait d'un coût de production plus faible.

Les techniques de production employées pour les molécules organiques présentent une mise en œuvre moins onéreuse que celles de silicium cristallin.

La combinaison des propriétés des polymères qui ont un faible coût par apport au silicium et les techniques de procédés bas ouvre une perspective d'application des matériaux organiques dans les panneaux solaires [Eljouad 16].

### Application

- les diodes électroluminescentes,
- les transistors à effet de champ
- les diodes photovoltaïques

#### 3.5.2.1. Cellules nanocristalline à colorant

Le principe de fonctionnement de ces cellules est le suivant, un colorant ou sensibilisateur est greffé sur une couche de fines particules de  $\text{TiO}_2$ . Le rayonnement solaire excite ce sensibilisateur et le promeut à un état excité, état qui lui permet de délivrer un électron directement au  $\text{TiO}_2$ , qui joue donc le rôle de cathode. Le sensibilisateur est régénéré grâce à un médiateur D, lui-même régénéré à l'anode [Eljouad 16].

#### 3.5.3. Quatrième génération CPV : le photovoltaïque concentré

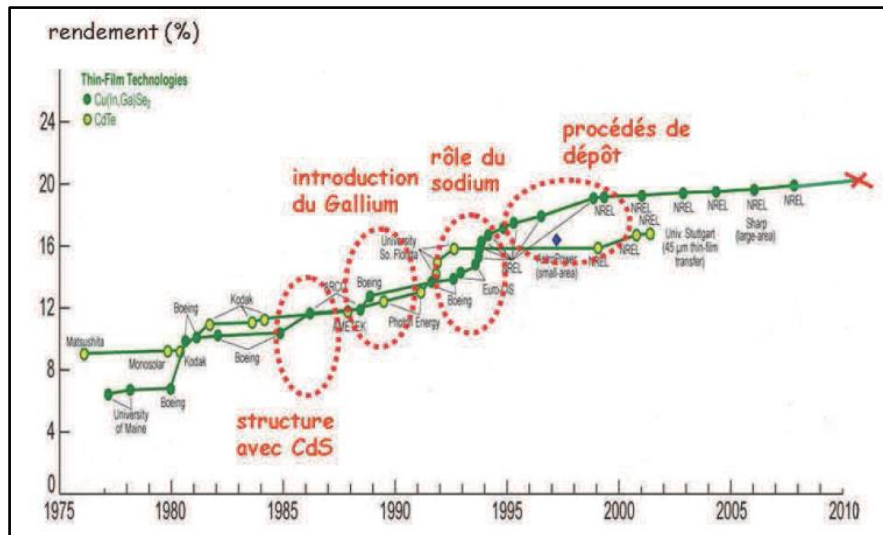
CPV : les rayons lumineux sont concentrés par des lentilles optiques sur une petite surface photovoltaïque à haut rendement.

Les centrales photovoltaïques à concentration utilisent des lentilles optiques qui concentrent la lumière sur de petites cellules photovoltaïques à haute performance. Pour fonctionner, il est nécessaire de suivre le soleil tout au long de la journée avec un système mécanique pivotant. Cette technologie n'est aujourd'hui économiquement viable que dans les zones où l'ensoleillement est très important [Couderc 15].

## 4. Les couches minces à base de CIGS

Cette partie a pour objectif de présenter la technologie des cellules solaires à base d'absorbeur de Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>, qui constitue le cœur de notre travail. Cette technologie de cellules solaires en couches minces sera présentée à travers son histoire, sa structure, son élaboration et sa place dans le marché photovoltaïque actuel.

### 4.1. Historique CIGS



**Figure 1.8.** Evolution des rendements de la technologie CIGS depuis 1975 [Leonard 13].

L'étude du passé de cette technologie et en particulier l'étude de ces différentes étapes clés (**figure 1.8.**) sont indispensables pour comprendre la complexité de la structure d'une cellule solaire à base de CIGS standard.

- 1973** Les premières cellules solaires de type CIGS ont été fabriquées dans le laboratoire Bell. Destinées à la fabrication de photo-détecteurs, les cellules étaient constituées de monocristaux de CuInSe<sub>2</sub> (CIS) évaporés sur un substrat alumine/molybdène.
- 1975** Devant les difficultés de croissance des monocristaux de CIS, Kazmerski et al, envisagèrent la réalisation de couches minces de CIS [Kazmerski 75].
- 1981** Boeing obtenu des rendements autour de 9 %, avec une structure où le molybdène déposé sur un substrat de verre borosilicate constituait l'électrode arrière. Le CuInSe<sub>2</sub> déposé par co-évaporation constituait l'absorbeur de la cellule solaire et la fine couche

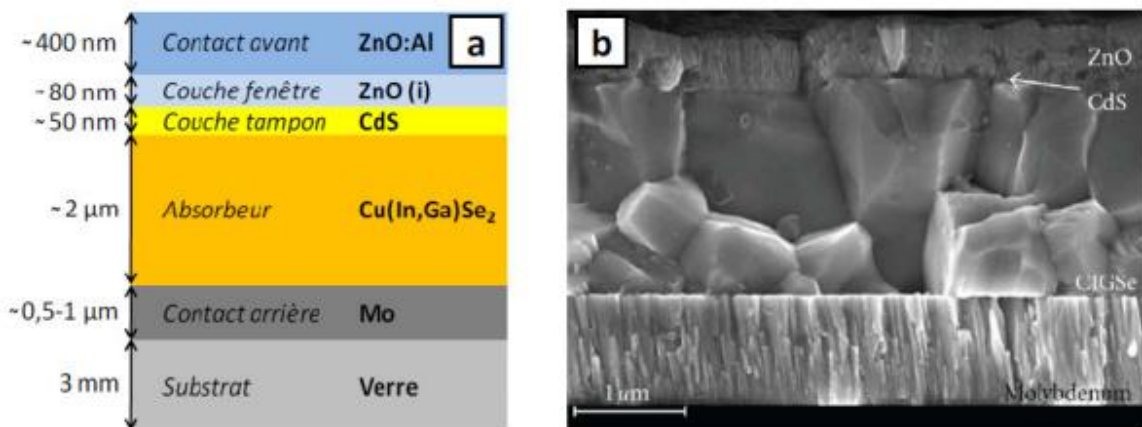
de (CdZn)S constituait la couche tampon. Enfin, la fenêtre optique était assurée par une couche de ZnO : Al (AZO).

- 1987** La modification de la couche de (Cd, Zn)S par la couche de CdS et l'introduction de la couche de ZnO:Al ont favorisé l'absorption du spectre aux faibles longueurs d'ondes. Chen et al, tentèrent d'incorporer des atomes de gallium à la structure CIS. La substitution partielle de l'indium par le gallium a permis d'améliorer les performances électriques de la cellule solaire.
- 1990** Hedstrom et al, se rendirent compte de l'effet bénéfique du sodium pour les propriétés de la couche absorbante. En voulant changer le substrat initial par du verre sodé afin de réduire les coûts, ils s'aperçurent que les performances des cellules solaires étaient fortement améliorées.
- 2000** L'importance des procédés de dépôts de la couche absorbante a été étudiée au sein du laboratoire de Boeing.

Les procédés de dépôt ont permis d'améliorer les performances des cellules solaires par différents phénomènes qui seront détaillés dans la suite de ce chapitre.

## 4.2. Structure standard d'une cellule solaire à base de CIGS

Le principe de fonctionnement des cellules solaires à base de CIGS repose sur l'effet photovoltaïque, Ces derniers sont constitués de plusieurs couches, conçues avec une couche absorbeur beaucoup plus épaisse que les autres couches. L'empilement le plus couramment rencontré est représenté sur la **Figure 1.9**.



**Figure 1.9.** Structure d'une cellule solaire à base de CIGS. (a) Schéma de l'empilement des différentes couches ; (b) Image MEB de la tranche d'une cellule [Yoshida 00].

### 4.2.1. Le substrat

Le substrat est le support permettant la tenue mécanique des différentes couches, dont l'empilement ne dépasse pas quelques micromètres d'épaisseur.

Critères chimique et mécanique indispensable :

- Rigidité.
- Son coefficient de dilatation doit être proche de celui du CIGS.
- La température maximale d'utilisation doit être adaptée au procédé de fabrication.
- Inertie chimique.
- Etat de surface qui doit être parfaitement lisse.

Il existe trois catégories de substrat : le verre, les métaux, et les polymères.

Le verre :

Le substrat généralement utilisé pour la réalisation des cellules solaires est le substrat de verre sodocalcique choisi pour son expansion thermique proche de celui de l'absorbeur et son faible coût. Il agit également comme un réservoir de sodium, qui en diffusant du verre vers le CIGS va impacter fortement les performances des cellules solaires [Leonard 13].

L'utilisation d'un verre borosilicate permet de travailler à des températures plus élevées, mais son coefficient de dilatation (plus faible) est moins adapté au CIGS. L'effet bénéfique du sodium est perdu, celui-ci peut néanmoins être introduit par d'autres méthodes [Kessler 05].

Les métaux :

De nombreux substrats métalliques sont également utilisés. Ils ont l'avantage de bien résister aux températures rencontrées lors de la synthèse du CIGS, sont plus légers que le verre, et leur caractère souple permet de les utiliser dans des procédés « roll-to-roll », durant lequel le substrat est déroulé au fur et à mesure du procédé de fabrication et les différentes étapes sont réalisées en continu. Les substrats métalliques utilisés peuvent être l'acier inoxydable, l'aluminium Al, le titane Ti, ou le cuivre Cu. L'utilisation de tels substrats nécessite le plus souvent le dépôt d'une couche barrière de façon à éviter la diffusion des atomes métalliques dans le CIGS. [Pianezzi 12].



### Les polymères :

Une alternative aux substrats métalliques réside dans certains polymères résistants à la température, comme les polyimides. Ils ont l'avantage d'être légers et flexibles, et ne nécessitent pas le dépôt de couche barrière. Néanmoins, la température maximale pouvant être appliquée sur ce type de substrat n'excède pas 450°C, contre 550°C pour un procédé normal de synthèse du CIGS [Kessler 05].

#### **4.2.2. Le contact arrière**

Le matériau de contact arrière est un métal sur le fond de l'absorbeur, dont le rôle est de collecter les transporteurs de l'absorbeur et les livrer à la charge externe.

Dans la cellule standard, les exigences du matériau de contact arrière sont d'avoir une faible résistivité, de ne pas entraver le flux de porteurs majoritaires, dans les cellules CIGS, pour permettre la diffusion de Na à partir du substrat au semi-conducteur. Jusqu'ici, les meilleures cellules ont été produites avec du molybdène comme contact arrière.

Le matériau de contact arrière devient plus important et plus intéressant lorsque les cellules deviennent plus minces, parce que le profil de production de porteurs se déplace plus près de lui.

Les conditions de base pour un matériau de contact arrière autre qu'être conductrices sont :

- Qu'il devrait former un contact ohmique avec la couche CIGS.
- Qu'ils ont un bas taux de recombinaison pour des porteurs minoritaires.
- Qu'ils montrent de l'inertie aux étapes de transformation.
- Qu'ils ont de préférence une réflectivité légèrement élevée.

##### **4.2.2.1. Pourquoi le molybdène (Mo)**

Le molybdène est toujours utilisé comme matériau de contact arrière grâce à son faible coût et son abondance, ses excellentes propriétés mécaniques et électriques, sa faible réactivité, sa diffusion dans la couche CIGS, ces propriétés après le processus de dépôt et le recuit à haute température, sa capacité à former un contact ohmique avec la couche absorbante CIGS.

D'autre part, la technique de dépôt par pulvérisation cathodique est couramment utilisée pour le dépôt du contact arrière en molybdène pour les cellules solaires CIGS. En plus de la réduction des coûts de fabrication, l'utilisation de la pulvérisation cathodique offre la possibilité de gérer les contraintes dans la couche de molybdène. En outre, on sait que la densité de la couche de molybdène pulvérisée, qui est facilement contrôlée en changeant les conditions de dépôt, joue un rôle très important dans le contrôle de la diffusion externe des éléments alcalins du substrat.

Tous ces avantages et d'autres, liés à la fois au matériau au molybdène et à la technique de dépôt par pulvérisation cathodique, font de la couche de molybdène pulvérisée un contact arrière de choix pour les cellules solaires CIGS [Ayachi 16].

#### 4.2.2.2. Nature des contacts métal-semi-conducteur

Un point très important à prendre en considération lors du choix du matériau de contact arrière est la nature du contact métal / semi-conducteur (absorbeur CIGS) : la formation d'un contact ohmique à faible résistivité est une condition obligatoire pour une meilleure collection de porteurs, et une recombinaison d'interface faible.

La nature d'un contact métal / p-semi-conducteur est communément exprimée en utilisant le modèle de Schottky, qui montre la dépendance de la hauteur de la barrière ( $\Phi_{bp}$ ) à la bande interdite ( $E_{g_{sc}}$ ) et à l'affinité électronique ( $\chi_{sc}$ ) du p-semi-conducteur, d'un côté et de l'autre, sur la fonction de travail du métal :

$$\Phi_{bp} = E_{g_{sc}} + \chi_{sc} - \Phi_m \quad (Eq\ I. 12)$$

Considérant qu'un contact ohmique n'est réalisable que pour une hauteur de barrière de faible valeur ( $\Phi_{bp}$ ), et que la bande interdite ( $E_{g_{sc}}$ ) et l'affinité électronique ( $\chi_{sc}$ ) du semi-conducteur p sont constantes (pour un CIGS donné), par conséquent, il est clair que l'utilisation d'un métal à fonction de travail élevée ( $\Phi_m$ ) est obligatoire pour obtenir un contact ohmique. Des calculs théoriques ont montré que la hauteur de la barrière devrait être inférieure à 0,3 eV, sinon les caractéristiques de la cellule seraient affectées. En conséquence, l'utilisation d'un métal avec une fonction de travail supérieure à 5 eV semble nécessaire [Simchi 14].

### 4.2.2.3. Autres matériaux de contact arrière

Parallèlement au développement de la couche de contact arrière en molybdène pour les cellules solaires CIGS, des matériaux alternatifs tels que: Au, Ag, Pt, Ni, Al, Cu, W, V, Cr, Mn, Ta et Nb ainsi que certains oxydes conducteurs transparents, ont également attiré l'attention.

La raison de l'intérêt démontré pour les matériaux alternatifs est principalement due au développement d'autres structures de cellules solaires CIGS telles que des cellules d'épaisseur de couche absorbante CIGS réduite, des cellules bifaciales et des cellules tandem, pour lesquelles l'utilisation du contact arrière en molybdène standard n'est pas plus appropriée en raison de sa faible réflectivité, de sa faible fonction de travail ou de son opacité.

### 4.2.3. La couche absorbante

Historiquement, les premières cellules solaires de chalcopyrite étaient basées sur le matériel CIS. Cependant, le besoin pour les matériaux à bande interdite plus élevée, afin de satisfaire à la limite modifiée de Shockley-Queisser, les cellules solaires à jonction p-n simples d'efficacité, nécessite l'utilisation d'un matériau chalcopyrite. Il n'a été constaté que le remplacement partiel de l'indium dans le CIS par soit gallium ou l'aluminium conduit à une efficacité plus élevée, néanmoins, les problèmes de sécurité liés à l'utilisation de l'aluminium rendent l'utilisation du gallium plus favorable [Karthikeyan 14].

L'absorbeur est la partie de la cellule dans laquelle les photons vont être convertis en paires électrons-trous. Dans ce qui suit, nous donnons une brève présentation des propriétés du matériau CIGS.

#### 4.2.3.1. Propriétés structurelles

Du point de vue cristallographique, la structure du chalcogénures, nécessaire à l'application photovoltaïque, repose sur deux sous-réseaux anioniques et cationiques superposés à structure tétragonale centrée sur le visage : les cations (Cu, In, Ga) et l'anion (Se) occupent les sites cellulaires unitaires et la moitié des sites tétraédriques, respectivement. Selon L. Ribeaucourt, la structure du chalcogénures diffère des autres structures possibles du matériau CIGS par la distribution régulièrement ordonnée des actions dans le même plan xy [Ribeaucourt. 11].

De plus, il est largement rapporté que la variation linéaire des paramètres de la cellule élémentaire en fonction du rapport Ga / In est vérifiée (loi de Vegard).

D'autre part, le diagramme de phase met en évidence l'existence d'une région serrée pour une seule phase de chalcopirite correspondante à une concentration de cuivre d'environ 24%; sinon, un matériau multi-phase sera obtenu [Quang 04].

#### 4.2.3.2. Propriétés optoélectroniques

Comme mentionné ci-dessus, la raison de l'alliage de (Ga) à (CIS) est d'obtenir une bande interdite optimale (supérieure à celle de CIS). Outre l'augmentation de la valeur de l'intervalle de bande en fonction de la concentration en (Ga), cette augmentation est uniquement liée au déplacement de la bande de conduction vers des énergies plus élevées, alors que l'énergie de la bande de valence reste constante [Sharbati 14]. La dépendance de l'énergie de bande interdite sur la concentration de (Ga) est communément exprimée comme suit :

$$Eg = (1 - x)Eg^{CIS} + Eg^{CGS} - bx(1 - x) \quad (Eq I.13)$$

Avec

$Eg^{CIS}$  : La largeur de la bande interdite du CIS ( $0.94\text{eV} \leq Eg^{CIS} \leq 1.04\text{eV}$ ).

$Eg^{CGS}$  : La largeur de la bande interdite du CGS ( $1.65\text{eV} \leq Eg^{CGS} \leq 1.7\text{eV}$ ).

$b$  : le coefficient de déflexion.

De plus, il a été prouvé que la présence d'une concentration minimale de Ga conduit à des concentrations de défauts faibles et réduit donc les pertes de recombinaison [Hanna 01].

#### 4.2.3.3. Orientation de la couche CIGS

Du point de vue énergétique, les calculs des premiers principes sur la structure de la chalcopirite révèlent que la surface non polaire (110) est plus stable que la surface polaire (112); néanmoins, l'introduction de défauts, tels que les lacunes de Cu ( $V_{Cu}$ ) dans des conditions pauvres en Cu, et / ou des défauts anti-site Cu-sur-In ( $Cu_m$ ) dans des conditions de mauvais état, rend le plan polaire plus faible en énergie que le plan non polaire [Jaffe 01].

Du point de vue pratique, les paramètres de dépôt, la concentration de Na et la densité de surface de Mo ont été considérés comme les origines les plus probables de l'orientation préférée de la couche de CIGS.

En utilisant le processus en trois étapes, S. Chaisitsak et al. [Chaisitsak 02] ont étudié les effets des paramètres de dépôt sur l'orientation de la couche finale. Ils ont abouti aux conclusions suivantes :

- la croissance des films CIGS orientés (112) et (220) est étroitement liée à l'orientation (006) et à l'orientation (300) des précurseurs à la première étape.
- l'orientation du précurseur  $(\text{InGa})_2\text{Se}_3$  lui-même dépend du flux de Se pendant le dépôt.
- L'orientation (300) du  $(\text{InGa})_2\text{Se}_3$  précurseur n'est pas nécessaire, mais son existence est requise pour obtenir des films CIGS avec une orientation préférée (220).
- l'augmentation de la température du substrat contribue à la diminution du flux Se due à la diminution du coefficient de collage.

Dans un travail récent, D.H. Shin et al. [Tibia 12] ont trouvé que l'orientation des films CIGS dépend plutôt de celle de la couche barrière de  $\text{MoSe}_2$  qui dépend elle-même de la surface du Mo.

#### 4.2.4. La couche tampon

La couche tampon est un semi-conducteur de type N, dont le gap doit être supérieur à celui de l'absorbeur. Son épaisseur avoisine les 50 nm. Deux rôles lui sont majoritairement attribués : un rôle électrique, et un rôle de couche protectrice. Du point de vue électrique, la couche tampon permet entre autre d'optimiser l'alignement des bandes entre le CIGS et la couche fenêtre et de limiter les recombinaisons des porteurs à l'interface de ces deux couches. Elle permet également de protéger la surface de l'absorbeur lors du dépôt par pulvérisation cathodique de la couche de ZnO, qui peut engendrer la formation de défauts à la surface du CIGS. La couche CdS est une protection contre les dommages et les réactions chimiques résultant du procédé suivant de dépôt de ZnO.

Plusieurs semi-conducteurs de type N ont été utilisés comme couche tampon, mais le plus couramment utilisé est le CdS déposé par bain chimique (CBD), qui a conduit jusqu'ici aux meilleurs rendements. Néanmoins, sa faible largeur de bande interdite,

égale à 2,4 eV, engendre des pertes optiques pour les longueurs d'ondes inférieures à 500 nm. Pour cette raison, et en plus des contraintes liées à son utilisation (le Cd est un métal lourd, très polluant et dont l'utilisation est très réglementée), de nombreuses études sont menées pour substituer le CdS par d'autres matériaux. Parmi eux, on peut citer  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{In}(\text{OH},\text{S})$ ,  $\text{Zn}(\text{O},\text{OH})$ ,  $\text{ZnS}$ , ou  $\text{ZnSe}$ .

Plusieurs procédés sont possibles pour déposer ces couches. Ceux-ci sont adaptés au procédé utilisé pour la synthèse du CIGS. Les techniques sous vide sont préférées pour les dépôts de  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  réalisés sous vide, ce qui permet de réaliser toutes les étapes successivement sans interrompre la chaîne du vide [Leonard 13].

#### 4.2.4.1. Avantages de la couche CBD-CdS

Pendant plus de quatre décennies, la couche tampon CdS déposée chimiquement a été considérée comme référence, car elle conduit généralement à une haute efficacité des cellules solaires CIS / CIGS. La raison derrière sa supériorité, par rapport aux autres couches tampons, est censé être lié à la fois au Processus CBD et au matériau CdS : la technique CBD assure le nettoyage des surfaces, la protection des surfaces, des dommages et une bonne couverture ; tandis que le matériau CdS garantit le bon alignement de la bande de conduction et donc un faible niveau de recombinaison ; alors que les deux (CdS et CBD) sont nécessaires pour une croissance épitaxiale. Malgré tous ces avantages, l'utilisation de CdS présente plusieurs inconvénients [Ayachi 16].

#### 4.2.4.2. Inconvénients de la couche CBD-CdS

Le CdS a une énergie de bande passante relativement faible (2,4-2,5 eV) ; par conséquent, même pour les couches minces de CdS, une partie de la lumière est absorbée avant d'atteindre la couche CIGS. Il est intéressant de noter que l'absorption dans le CdS ne contribue pas au photo courant, du fait de la faible longueur de diffusion des porteurs minoritaires dans le CdS, ce qui conduit à une vitesse de recombinaison élevée [Rudmann 04].

Du point de vue de l'environnement, l'utilisation de Cd, qui est un élément hautement cancérigène, est inévitable notamment en matière de recyclage des déchets à l'échelle industrielle.

#### 4.2.4.3. Matériaux alternative au CdS

Comme alternative aux CdS, divers matériaux ont montré des résultats prometteurs : Il s'agit des couches de CBD-ZnS, de MOCVD-ZnSe, d'ALD ZnSe, de CBD-ZnSe, de PVD-ZnIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, de ZnMgO Co-pulvérisé et d'ALD-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [Leonard 13].

#### 4.2.5. La couche fenêtre

La couche fenêtre doit être à la fois conductrice et transparente, de façon à collecter les électrons tout en laissant passer la lumière. Cette couche est constituée d'oxyde transparent conducteur (TCO), sur lequel une fine grille métallique (Ni-Al) est déposée, de façon à réduire la résistance série de la couche fenêtre. Le TCO généralement usité est l'oxyde de zinc (ZnO), mais l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) peut également être rencontré

Cette couche fenêtre est constituée de deux couches, l'une fine (50 à 100 nm) et très résistive, l'autre épaisse (100 à 1500 nm) et peu résistive. La première couche est le plus souvent constituée de ZnO intrinsèque, dont la haute résistivité permettrait de réduire les courants de courts-circuits entre les deux électrodes de la cellule (le molybdène et la couche de TCO de faible résistivité). La couche conductrice est fréquemment du ZnO dopé à l'aluminium (ZnO : Al (AZO)), mais d'autres dopants comme le bore (ZnO:B) ou le gallium (ZnO:Ga) existent aussi. L'épaisseur et le dopage de cette couche sont ajustés de façon à combiner transparence et conductivité.

La pulvérisation cathodique (ou sputtering) est très courante dans l'élaboration des cellules solaires, en raison de la maîtrise et la rapidité de cette technique. D'autres alternatives existent comme les dépôts par CBD, MOCVD, ALD ou ILGAR. Ces techniques ont l'avantage d'être moins agressives, et sont adaptées à la fabrication de cellules sans couche tampon.

### 4.3. Techniques d'élaboration des Cellules CIGS

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives. La source qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD "physical vapor deposition".

La source solide est occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique.

Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, i.e. CVD "Chemical vapor deposition" [[Chelouche 12](#)].

#### 4.3.1. Dépôt en phase vapeur physique (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Par exemple, les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler. Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique comme les techniques CVD.

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température à l'aide d'un filament ou avec un faisceau d'électrons intense et énergétique ou bien en utilisant un laser. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat formant ainsi la couche mince recherchée [[Chelouche 12](#)].



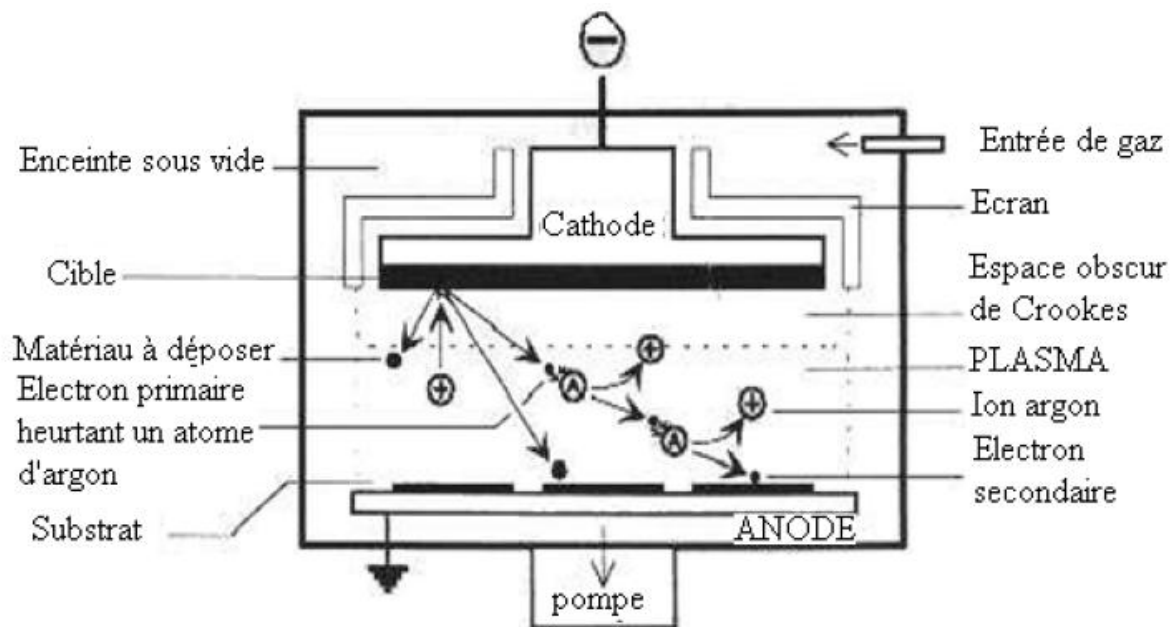
### 4.3.1.1. Dépôt par pulvérisation cathodique

#### 4.3.1.1.1. Pulvérisation cathodique classique

La pulvérisation cathodique consiste en l'éjection de matière suite à l'impact de particules (atomes ou ions) sur le matériau à déposer. Dans cette technique, le matériau à déposer, appelé cible, se présente sous forme de plaque circulaire ou rectangulaire, fixé par collage ou brasure à la cathode. Celle-ci est reliée à une alimentation continue ou alternative selon le type de matériau à déposer. Une anode servant aussi de porte substrat est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques millimètres, comme le montre la **figure I.10**.

Ci-après les étapes nécessaires au dépôt par pulvérisation cathodique d'une couche mince : [\[Benelmadjat 07\]](#)

- Introduction de l'argon dans l'enceinte.
- Polarisation de la cathode (cible) par une tension continue.
- Une décharge électrique se produit et crée un plasma d'argon.
- Les ions positifs  $\text{Ar}^+$  sont attirés du plasma par la tension négative sur la cible.
- Ils viennent bombarder la cible.
- Les électrons se déplacent vers l'anode et entraînent le plasma.
- Un champ électrique important est créé entre l'anode et la cathode (électrons et ions ont des vitesses différentes).
- Les ions positifs  $\text{Ar}^+$  sont accélérés par ce champ vers la cathode.
- Ces ions sont rapides (100 km/s) et bombardent la cible en éjectant les atomes, les ions et les électrons.
- Les atomes éjectés viennent se déposer sur le substrat.



**Figure.1.10.** Schéma du principe de la pulvérisation cathodique [Chelouche 12].

Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont : la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui agit sur la vitesse de dépôt et la température du substrat.

#### 4.3.1.1.2. Dépôts par pulvérisation cathodique magnétron

Une autre méthode variante de la pulvérisation cathodique est la pulvérisation cathodique magnétron. Quand on place derrière la cible des aimants de la manière présentée dans la **figure I.11**, on obtient devant la cible une zone où le champ magnétique est pratiquement parallèle à la cible c'est-à-dire perpendiculaire au champ électrique. Dans cet espace, les électrons ont des trajectoires cycloïdales qui s'enroulent autour des lignes de champ magnétique. Les électrons sont donc retenus au voisinage de la cible ce qui augmente leur probabilité d'interaction avec les atomes de la phase gazeuse et favorise l'ionisation. L'augmentation de la concentration ionique se concrétise par une augmentation de la vitesse de pulvérisation donc de dépôt. De plus, il est possible de maintenir la décharge à plus faible pression, ce qui permet d'obtenir des dépôts de plus grande pureté. Le seul inconvénient de cette pulvérisation cathodique dite à "effet magnétron" est l'apparition d'une érosion non uniforme de la cible [Moustaghfir 04].

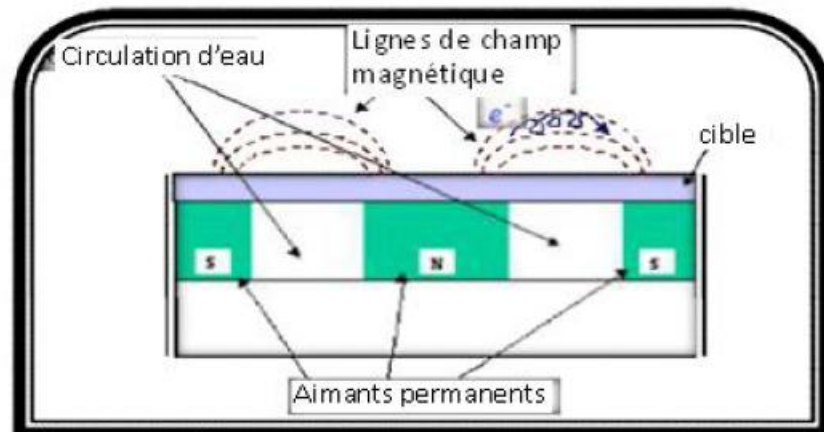


Figure 1.11. Configuration d'une cathode magnétron [Benelmadjat 07].

#### 4.3.1.1.3. Dépôts par pulvérisation cathodique à canon à électrons

La technique du canon à électron consiste à apporter suffisamment d'énergie sur un matériau à l'aide d'un faisceau d'électrons. Ces électrons sont créés par effet thermoélectrique (chauffage d'un filament). Sous l'action conjuguée d'une différence de potentiel électrique et d'un champ magnétique, la trajectoire du faisceau est focalisée sur la charge à vaporiser (cible). Les atomes pulvérisés sont déposés sur des substrats formant ainsi les couches minces désirées. Toutefois, il est souhaitable de faire tourner les substrats en permanence afin d'améliorer l'homogénéité des couches déposées. la figure I.12 présente un schéma explicatif du bâti de dépôt par canon à électrons [Benelmadjat 07].

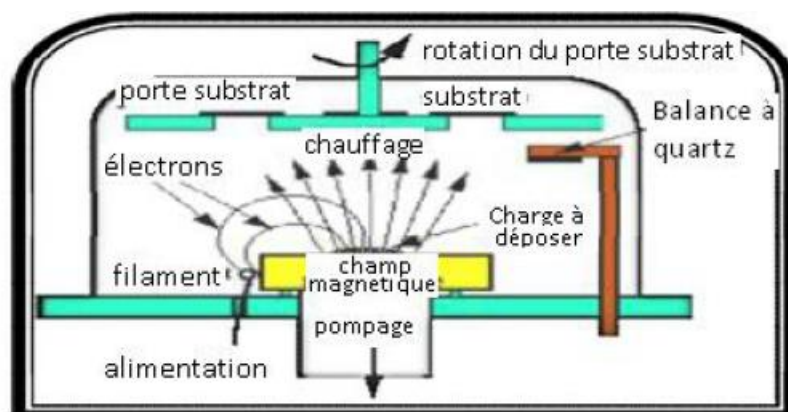


Figure.1.12. Schéma représentatif du bâti de dépôt par canon à électrons [Benelmadjat 07].

Les techniques de pulvérisation cathodique classique, magnétron et à canon à électrons, de par leurs principe, permettent d'effectuer des dépôts de couches isolantes mais aussi de couches métalliques (aluminium, tungstène, titane, chrome, etc...). Elles interviendront donc principalement pour la réalisation de couches d'interconnexion dans les dispositifs intégrés.

Les systèmes de pulvérisation cathodiques bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt. Etant plus simple à mettre en œuvre, elles permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, et principalement les matériaux difficiles à évaporer, les métaux et les diélectriques. Cependant, certaines catégories de matériaux ne peuvent pas être pulvérisées comme les solides organiques (peu stable à cause de l'élévation de la température) et les polymères qui possèdent de très longues chaînes moléculaires.

#### 4.3.1.2. Pulvérisation ionique

Le matériau d'apport est évaporé par chauffage sous vide. Le métal s'évapore puis vient se condenser sur le substrat dans un plasma de gaz neutre argon. Le plasma est obtenu en chargeant la pièce à un potentiel négatif en haute tension.

Cette méthode permet l'évaporation du matériau dans une enceinte sous pression résiduelle (10<sup>-1</sup> à 10<sup>-2</sup>Torr) en introduisant de l'argon. La décharge pendant le dépôt sert à ioniser les vapeurs du matériau à déposer. Un nuage diffus se forme alors autour du substrat puis le dépôt s'effectue de façon uniforme. L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'obtenir de très faibles vitesses de dépôt et de contrôler avec précision son épaisseur. De plus, l'environnement ultra vide minimise la contamination des couches contrairement à la pulvérisation cathodique où le film en croissance est soumis aux effets du plasma. [Chelouche 12]. Un schéma représentatif de la pulvérisation ionique est présenté sur la **figure 1.13**.

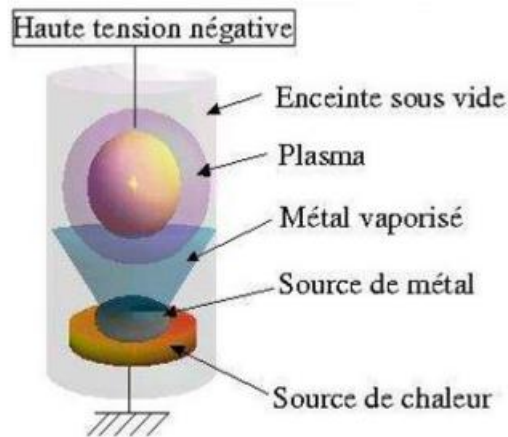


Figure.1.13. Schéma représentatif de la pulvérisation ionique [Chelouche 12].

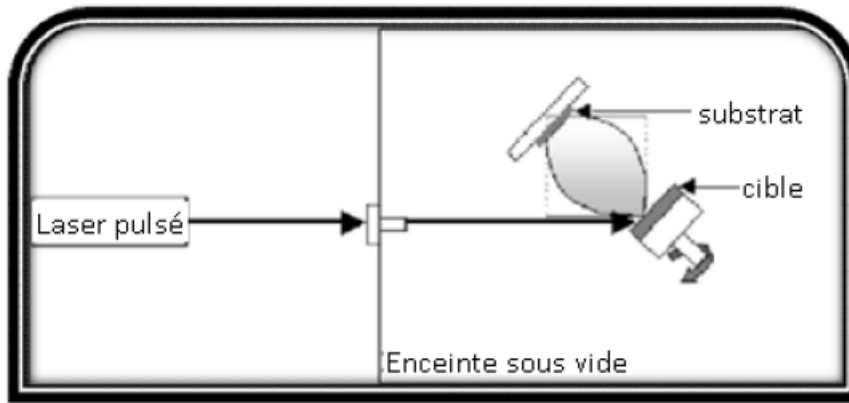
### 4.3.1.3. Ablation laser (PLD: Pulsed Laser Deposition)

#### 4.3.1.3.1. Ablation laser directe

Cette technique consiste à bombarder une cible solide (constituée du matériau à déposer) par des impulsions lumineuses intenses générées par un laser, généralement dans le domaine de l'ultraviolet.

Un faisceau laser impulsionnel est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultravide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible, et peut être collectée sur un substrat placé en face de la cible, comme le montre la **figure 1.14**.

La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat, etc.). Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat [Chelouche 12].



**Figure.1.14.** Dispositif expérimental d'ablation laser [Benelmadjat 07].

#### 4.3.1.3.2. Le dépôt par ablation laser réactive

La technique de dépôt en couches minces par ablation laser réactive consiste à vaporiser une cible d'un matériau donné, en présence d'un gaz réactif avec un faisceau laser à impulsion de forte intensité. Le plasma laser qui se forme au-dessus de la cible est susceptible de réagir directement avec le milieu ambiant pour former des molécules et des espèces que l'on peut collecter sur un substrat adéquat. Le dépôt obtenu aura une composition différente de celle de la cible d'origine, qui dépendra principalement de la nature du gaz réactif susceptible de réagir avec les espèces ablatées [Benelmadjat 07].

#### 4.3.1.4. Epitaxie par jet moléculaire (MBE)

L'épitaxie par jets moléculaires (ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy) est une technique qui consiste à envoyer des molécules à la surface d'un substrat dans un vide très poussé afin d'éviter tout choc ou contamination sur le parcours. Elle permet de faire croître des échantillons nano structurés de plusieurs  $\text{cm}^2$  à une vitesse d'environ 1nm par minute.

Le principe consiste à évaporer une source sous vide (cellule de Knudsen) par chauffage. Les sources d'évaporation peuvent être de nature et de dopage différents, pour chaque élément à évaporer, il faut adapter la puissance de chauffage des cellules.

Par le contrôle des cellules d'évaporation, on crée un jet de molécules en direction du substrat; on peut ainsi réaliser couche par couche des structures très complexes telles que les super réseaux, les diodes laser et les transistors à forte mobilité d'électron (HEMT). On obtient ainsi une très grande précision de croissance et des jonctions très abruptes. L'inconvénient de cette opération est qu'elle est très lente et ne concerne qu'un seul substrat à la fois. Cette technique est donc très coûteuse et ne concerne que des dispositifs à très forte valeur ajoutée. Ce système ultravide, 10<sup>-10</sup>Torr, permet tous les contrôles et les caractérisations in-situ dont les principes nécessitent un vide poussé : diffraction d'électrons, spectroscopie Auger, ESCA (XPS ou UPS), diffraction des rayons X, etc... On peut ainsi, en permanence, vérifier la cristallinité du cristal en cours de croissance [Chelouche 12]. La Figure 1.15 présente un schéma explicatif du bâti d'épitaxie par jet moléculaire.

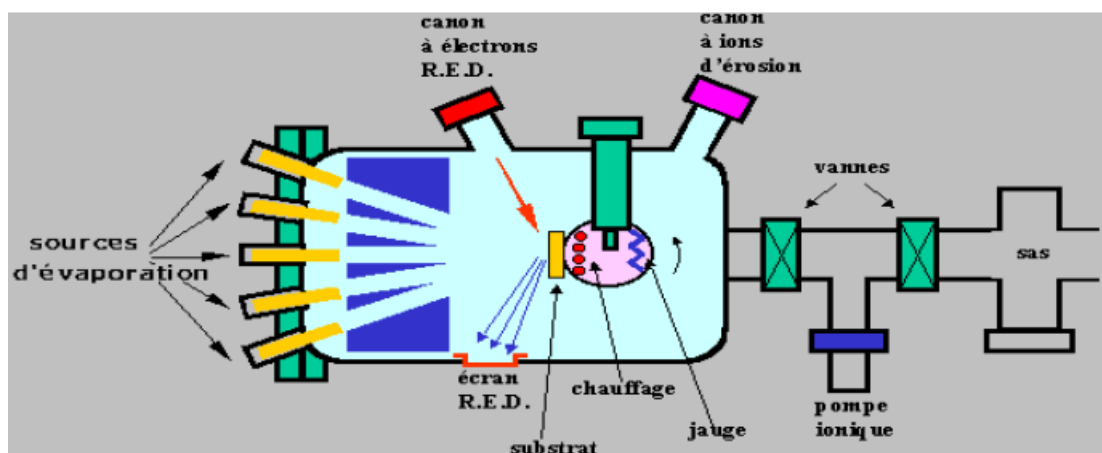


Figure 1.15. Schéma explicatif du bâti d'épitaxie par jet moléculaire [Benelmadjat 07].

#### 4.3.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La technique de dépôt chimique en phase vapeur, ou "Chemical Vapor Deposition" (CVD), consiste à provoquer des réactions chimiques entre plusieurs gaz ou vapeurs pour former un dépôt solide sur un substrat chauffé. Elle s'effectue en général dans un four dans lequel on introduit les espèces réactants. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans une enceinte où sont placés les substrats chauffés. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat, réalisé soit par effet joule, induction, radiation thermique ou laser.

Dans cette technique, plusieurs paramètres entrent en jeu (température, pression, présence d'un plasma, nature des produits volatils, etc.). La température nécessaire pour provoquer les réactions chimiques dépend du type de réactants utilisés et du type de réactions désirées. Cette température est souvent très élevée, de l'ordre de 800 °C-1000 °C. Cependant, elle peut être considérablement réduite en abaissant la pression de travail (on parle alors de "Low-Pressure Chemical Vapor Deposition" (LPCVD)), qui permet des dépôts à basse pression ; l'augmentation de la pression fait appel à la technique HPCVD (High Pressure Chemical Vapor Deposition) et à la pression atmosphérique on trouve la technique APCVD. Dans le cas de couches isolantes, pour améliorer l'efficacité de la réaction chimique dans le four, on peut activer les molécules mises en jeu par une source radiofréquence dont la fréquence est industriellement fixée à 13,56 MHz, valeur autorisée par l'Administration des Télécommunications. On intitule cette technique PECVD (Plasma enhanced CVD). La présence d'un plasma fait appel à la technique PJCVD (plasma jet CVD) correspondant à un jet de plasma.

En plus, la nature des produits volatilisés a donné lieu au procédé MOCVD qui utilise des précurseurs organométalliques permettant d'abaisser considérablement les températures de dépôts.

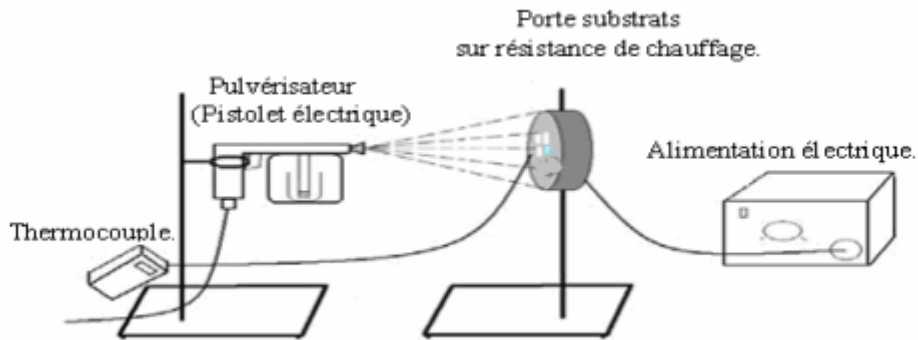
La technique CVD comprend donc une grande variété de procédé de dépôt, elle présente quelques avantages tel que : la vitesses de dépôt élevées, la forme du support peut être complexe et les dépôts sont possibles sur des réfractaires. Or elle présente beaucoup d'inconvénients : température élevée du substrat, revêtement de basse densité, dépôts impurs, équipement cher et dangerosité des gaz [Bouraiou 09].

#### 4.3.2.1. Spray pyrolyse

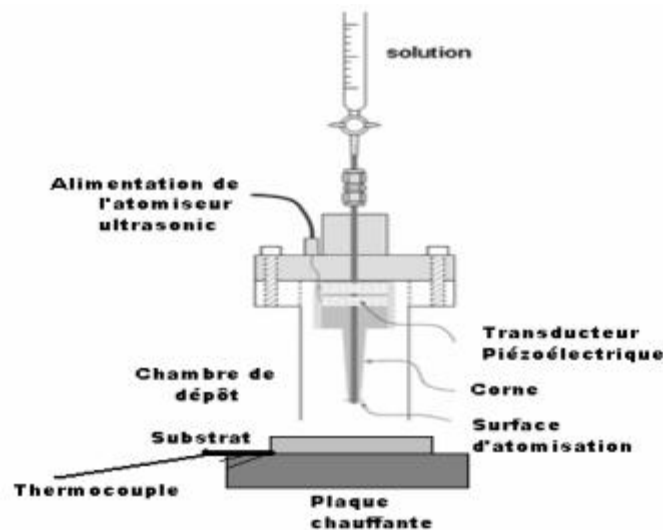
Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments



volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat [Bouraiou 09]. La figure I.16 et la figure I.17 montrent le dépôt par spray-pyrolyse.



**Figure.1.16.** Dépôt par Spray-Pyrolyse : Pulvérisation par un système pneumatique classique [Bouraiou 09].



**Figure 1.17.** Dépôt par spray-pyrolyse avec atomiseur ultrasonique [Bouraiou 09].

#### 4.3.2.2. Méthode colloïdale

Dans cette technique, le dépôt est réalisé à partir d'une solution colloïdale préalablement élaborée. L'état colloïdal, ou solution colloïdale, est un état de la matière demi liquide. Il s'agit d'une dispersion de matière dans un liquide (solvant), structuré en granules nommées micelles (agrégat de molécules en solution colloïdale) de diamètre variant généralement entre 2 et 200 nm.

L'obtention d'une telle solution est régit par un phénomène de solvation, ce dernier consiste à détruire les liens électrostatiques entre les atomes et les molécules du matériau à dissoudre et les remplacent par de nouveaux liens avec ses propres molécules et conduit à une nouvelle structure. En d'autres termes, la solvation est une proche association entre les molécules du solvant et la molécule ou les ions du soluté. La stabilité d'une solution colloïdale résulte de l'équilibre entre les interactions attractives et les interactions répulsives qui s'exercent sur les particules. Ces interactions dépendent notamment de la température et du pH de cette dernière [Benelmadjat 07].

#### 4.3.2.3. Sol gel

C'est l'une des voies chimiques pour la préparation de  $\text{CuInSe}_2$ . Elle consiste tout d'abord par la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solutions. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé à travers un milieu liquide. Le système est alors dans l'état gel. Ces gels dites humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel). Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

- Le spin-coating ou centrifugation : Consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.
- Le dip-coating ou trempé : Qui consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer.

Du point de vue industriel, cette technique souffre de deux inconvénients majeurs, à savoir la faible épaisseur obtenue après une seule étape de dépôt et la courte durée de vie des solutions préparées [Chelouche 12].

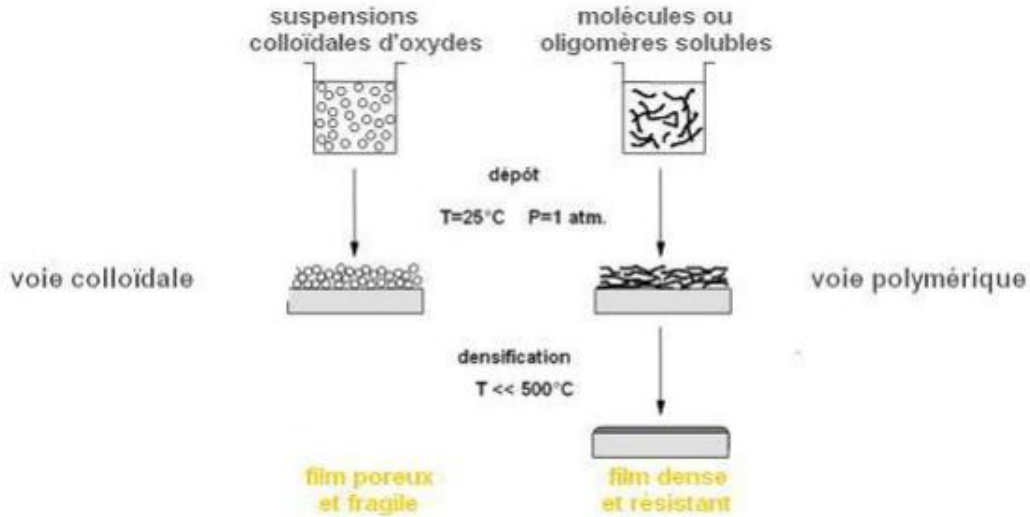


Figure 1.19 schéma explicatif du procédé sol-gel [Chelouche 12].

#### 4.4. Etude comparative entre les cellules photovoltaïques à base de Silicium polycristallin (Si-p) et ceux à base de CIGS

Notre étude porte sur deux types de technologies photovoltaïques à savoir les cellules photovoltaïques à base de Silicium poly cristallin (Si-p) et les cellules à base du Di-séléniure de cuivre et d'indium (CGIS). L'objectif est de faire une étude comparative entre ces deux types de cellules PV, afin de parvenir à extraire la meilleure technologie, tout d'abord on présente les cellules étudiées, ensuite on expose la comparaison sous forme de tableaux suivant leurs premières apparitions, la disponibilité de la matière première, la durée de vie, le temps de retour énergétique, le taux de dégradation, le coût de fabrication, le gap énergétique, etc. Obtenue après une étude bibliographique approfondie, pour conclure on propose leurs impacts environnementaux et on donne un aperçu sur les techniques de recyclage en fin de vie.

**Silicium polycristallin :** Désigne un matériau composé d'une multitude de cristaux appelés cristallites. Les atomes sont rangés de façon ordonnée dans chaque cristal.

**CGIS :** Désigne un matériau composé de di-séléniure de cuivre et d'indium combiné avec du sulfure de cadmium.

#### 4.4.1. Les différences fondamentales entre le Si-polycristallin et le CIGS

les différences fondamentales	Si-p	CIGS
Premières apparitions	1941	1964
Disponibilité de la matière première	Forte	Faible
Rendement énergétique en industrie	18 à 20 %	15%
Rendement énergétique au laboratoire	25%	22%
Gap énergétique	1.1 e.v	1.02 e.v
Épaisseur de la couche limite	150 à 250 $\mu\text{m}$	1 à 3 $\mu\text{m}$
Durée de vie	20 ans	10 ans
Temps de retour énergétique	3.3 ans	1.3 ans
Taux de dégradation	-0.35% par ans	-1.15% par ans
Surface requise pour obtenir 1 kWc	8 m <sup>2</sup>	10 m <sup>2</sup>
Puissance des panneaux	5 à 150 Wc	5 à 140 Wc
Cout de fabrication	Onéreux +++	Moins cher +

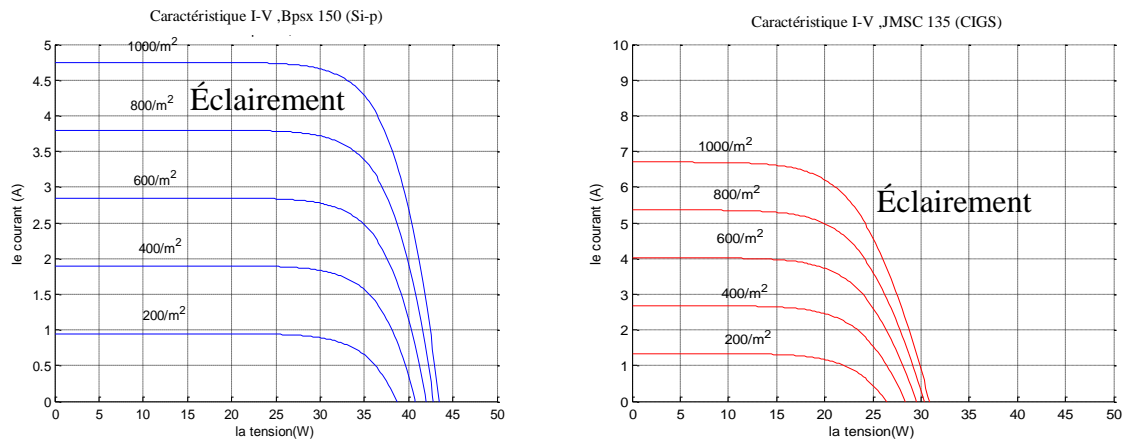
**Tableau.I. 1.** Représentation des différences fondamentales entre le Si-p et le CIGS.

On constate que les cellules PV à base de Si-p sont apparues bien avant les cellules en couches minces CIGS, de plus le silicium est beaucoup plus facile à trouver dans le milieu naturel au contraire des autres matériaux. Le taux de dégradation des cellules PV à base de Si-p est faible donc sa augmente la durée de vie du panneau.

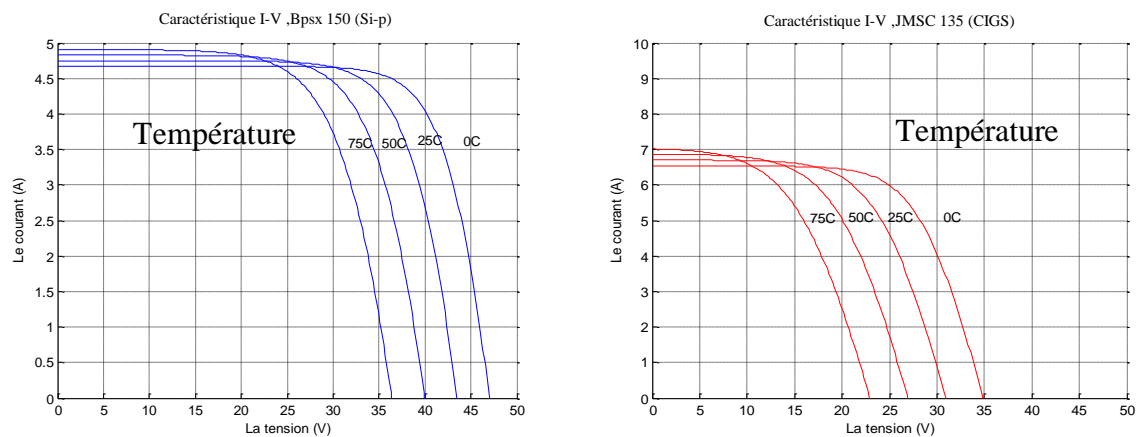
Le principal atout de la technologie en couches minces est bien évidemment le cout de la production qui est plus au moins modeste !

#### 4.4.2. Influence de l'éclairement et de la température (Simulation MATLAB)

Les figures ci-dessous (**figure I.20** & **figure I.21**) représentent l'influence de l'éclairement et de la température sur les caractéristiques I-V des deux types de panneaux photovoltaïques étudiés à savoir le **Bpsx 150** (Silicium Polycristallin) et le **JMSC 135** (CIGS). Matlab a été utilisé comme outil de simulation.



**Figure I.20.** Influence de l'éclairement.



**Figure I.21.** Influence de la température.

Le silicium polycristallin reste le meilleur matériau à utiliser dans le domaine photovoltaïque parce qu'il donne un rendement meilleur que celui du CIGS en couches minces, de plus sa disponibilité et sa durée de vie encourage les fabricants à l'utiliser.

Par contre si en veut produire moins chère les techniques de production en couches minces à base du silicium, CIGS sont meilleures.

#### 4.4.3. Impact environnementale

Contrairement aux idées reçues, les énergies renouvelables ne sont pas nécessairement leur processus de fabrication. L'exploitation de ses derniers provoque des pollutions significatives des sols et de l'atmosphère, c'est pourquoi effectuer le bilan environnemental de ces énergies est vital.

Notre objectif est d'étaler l'impact environnemental des cellules PV à base de Si-p et à base de CIGS.

##### 4.4.3.1. Génération des facteurs d'impacts du système PV

Les facteurs d'impacts permettent justement d'estimer les impacts environnementaux du système PV quel que soit son implantation, et cela en utilisant un référentiel.

Pour calculer les impacts du système PV. Trois étapes sont indispensables :

*a. Identification de la catégorie de produit :* elle est définie selon la puissance générée par le système PV.

*b. Calcul des facteurs d'impact par processus :* Pour la catégorie de produit considérée, l'équation (1) est utilisée pour calculer les impacts du processus n:

$$Imp_n = FI_n \times QR \quad (Eq I. 14)$$

Ou bien

$$Imp_n = fi_n \times QR \quad (Eq I. 15)$$

Avec :

$Imp_n$  : Impact du processus n

$FI_n$  : Facteur d'impact conservateur (Les processus qui influencent fortement les résultats).

$fi_n$  : Facteur d'impact non conservateur (les processus qui influencent les résultats de manière relativement marginale).

QR : Quantité de référence (Définie par défaut).

### 3 Calcul des facteurs d'impact du système PV :

Les impacts du système PV sont finalement obtenus en sommant les impacts de chaque sous-système PV [Lincot 07], [Ricaud 09].

Les facteurs d'impact Système PV se calculent de la manière suivante :

$$FI_{\text{Système PV}} = Imp_{\text{Infrastructure}} + Imp_{\text{Chantier}} + Imp_{\text{Entretien}} \quad (\text{Eq I. 16})$$

Les facteurs d'impact Infrastructure se calculent de la manière suivante :

$$FI_{\text{Infrastructure}} = Imp_{\text{Module PV}} + Imp_{\text{Onduleur}} + Imp_{\text{Support}} + Imp_{\text{connexion électrique}} \quad (\text{Eq I. 17})$$

Les facteurs d'impact Chantier se calculent de la manière suivante :

$$FI_{\text{Chantier}} = Imp_{\text{Installation}} + Imp_{\text{Désinstallation}} \quad (\text{Eq I. 18})$$

Les facteurs d'impact Entretien se calculent de la manière suivante :

$$FI_{\text{Entretien}} = Imp_{\text{Nettoyage des modules}} + Imp_{\text{Transport des agents de maintenance}} \quad (\text{Eq I. 19})$$

Pour notre recherche on se limite aux calculs de l'impact du module PV.

$$Imp_{\text{Module PV}} = FI_{\text{Module PV}} + \text{Puissance crête} \quad (\text{Eq I. 20})$$

D'après le référentiel retiré de la littérature, nous arrivons à extraire les facteurs d'impacts environnementaux de nos cellules présentées au deuxième paragraphe, en tenant compte qu'il existe bien évidemment d'autres impacts non cités dans cet article.

Avant de procéder à l'inventorie de l'impact environnemental du module PV, nous devons répondre à plusieurs questions, à titre d'exemple : quelle est la surface du panneau ?, comment déterminer l'unité de l'impact ?, est-ce-que les données du référentiel sont vérifiées ?, ce qui fait que la valeur finale de l'impact environnemental du module PV est posé comme perspective.

Processus : Module PV			
Quantité de référence conservatrice : Puissance crête = 250 kWc			
Impacte	Unité	Facteur d'impact Si-p	Facteur d'impact CIGS
Changement Climatique	kg CO <sub>2</sub> éq.	3,41E+03	3,62E+03
Toxicité humaine, effet cancérigène	CTU <sub>h</sub>	3,89E+00	4,03E+00
Toxicité humaine, effet non cancérigène	CTU <sub>h</sub>	3,91E+02	3,09E+02
Radiation ionisante, santé humaine	kg U <sup>235</sup> éq.	2,11E+03	2,11E+03
Radiation ionisante, Ecosystèmes	CTU <sub>e</sub>	5,76E+02	5,73E+02
Acidification	molc H <sup>+</sup> éq.	2,74E+01	3,21E+01
Utilisation des sols	kg C déficitaire	2,36E+03	2,87E+03
Utilisation des ressources en eau	m <sup>3</sup> eau éq.	1,95E+03	2,15E+03
Utilisation des ressources minérales, fossiles et renouvelables	kg SB éq.	3,58E-01	3,93E+02
Energie primaire, Renouvelable	MJ	6,83E+03	6,88E+03
Energie primaire, non renouvelable	MJ	4,38E+04	5,10E+04

**Tableau I.2.** Impact environnemental de modules PV à base de Si-p et à base de CIGS.

*Note :* Les facteurs d'impact sont donnés pour 1 kWc des modules PV (**Tableau I.2**), ils sont calculés à partir d'un cas extrême issu de différentes localisations de fabrication des modules, et ils sont conservateurs. Pour le Si-p, le rendement est de 11%, par contre pour le CIGS, le rendement est de 8%.

A travers la **figure I.22** et la **figure I.23** nous pouvons apercevoir les différents types de déchets de la filière cristalline ainsi que celle des couches minces.



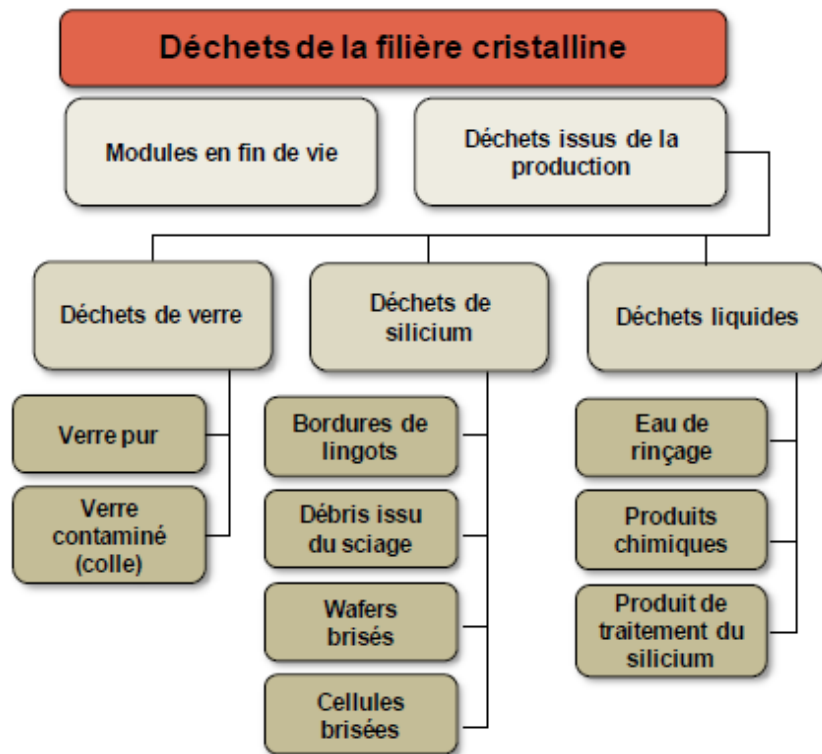


Figure 1. 22. Les différents types de déchets de la filière cristalline.

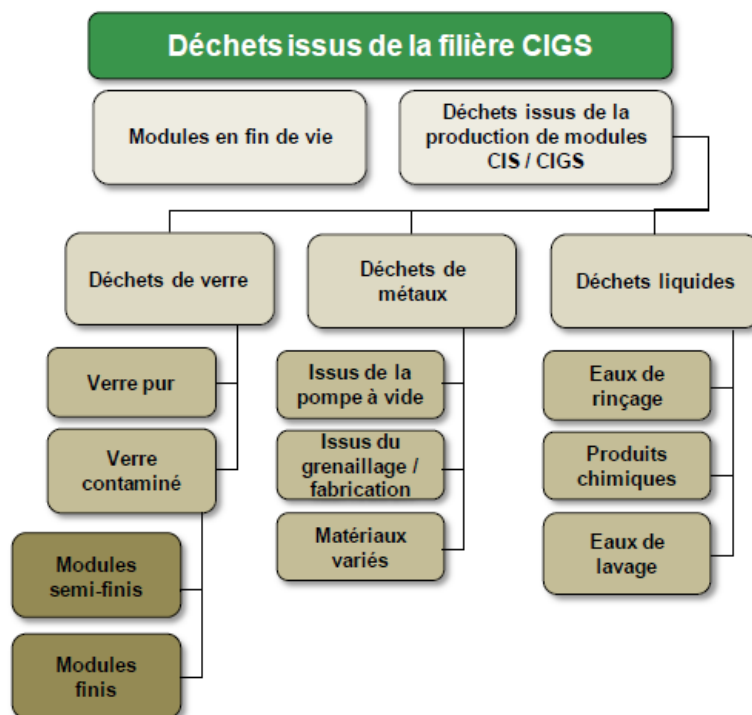


Figure.1.23 Les différents types de déchets de la filière couches minces.

#### 4.4.4. Recyclage

##### 4.4.4.1. Le recyclage des cellules photovoltaïques au silicium Si-p

Les panneaux au silicium poly cristallin peuvent être recyclés de deux manières, d'abord le verre est dissocié grâce à un traitement thermique, ensuite une filière conventionnelle le transforme en fibre de verre et l'adopte dans des isolants.

Les cellules à leur tour vont endurer de multiples traitements chimiques dans le but d'exclure la couche antireflet (si il y'a présence), et enfin de rompre les contacts métalliques. IL faut tenir compte des galettes de silicium puisque ses dernières sont tout à fait réutilisables une fois que leur intégrité est intacte.

La deuxième méthode consiste à broyer l'ensemble d'un panneau, se débarrasser de son cadre, puis utiliser différents traitements chimiques ou mécaniques pour séparer des fractions homogènes. Cette approche évite d'avoir à lutter contre l'important pouvoir adhésif des encapsulants.

Le cuivre, l'argent, l'aluminium et le reste des métaux accompagnés de tous les types de plastiques sont parfaitement une source de production de matières premières. La réadaptation d'un panneau photovoltaïque peut en moyenne atteindre entre 80 et 90% selon l'organisme CERES, le silicium est réutilisable à quatre reprises.

##### 4.4.4.2. Le recyclage des cellules à couches minces CIGS

Les différentes couches des cellules CIGS peuvent être sectionnées par des procédés mécaniques, puis subir divers traitements physiques, chimiques, électrochimiques ou hydro métallurgiques individuels, les autres constituants sont triés ; avant d'être récupérés puis traités. L'ensemble du panneau, peut également être broyé. Environ 90 % du verre et 95 % des semi-conducteurs qui composent une cellule à couches minces sont récupérables. Au final, le cadmium, mais aussi le gallium et l'indium, sont remis sur le marché des matières premières.

## 5. Conclusion

Le silicium polycristallin reste le meilleur matériau à utiliser dans le domaine photovoltaïque, puisque d'un côté il offre un rendement maximal, et de l'autre il est d'une disponibilité et durée de vie motivante à l'utilisation au près des fabricants.

Par contre si notre but se concentre sur une production moins couteuse, les techniques de production en couches minces à base du silicium, CIGS sont dans ce cas meilleures.

Les installateurs et les concepteurs de système photovoltaïque doivent disposés d'une information relative aux impacts environnementaux générés par les modules PV tout au long de leurs cycles de vie, et de les évaluer dans un cadre comparable sur la base de leurs performances environnementales.

## 6. Références Chapitre I

- [Ayachi 16] Boubakeur AYACHI, Towards full sputtering deposition process for CIGS solar cell fabrication: from single thin film deposition up to device characterization, thèse de doctorat, UNIVERSITE DE LILLE1, 2010.
- [Bouraiou 09] Assia BOURAIYOU, Élaboration et Caractérisation des Couches Minces CuInSe<sub>2</sub> par Électrodéposition, Thèse de doctorat, Université de Constantine, 2009.
- [Benmeddour 10] Benmeddour Amor, Etude et simulations numériques des contraintes thermomécaniques dans le silicium photovoltaïque, UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE, Soutenu le : 20/05/2010
- [Chapin 54] Chapin D.M, Fuller C.S.and Pearson G.L, «A new silicon pn junction photocell for converting solar radiation into», Electrical power J.Appl; phys, vol, 25, pp.676-677, 677, (1954).
- [Chelouche 12] CHELOUCHE Salim, Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Thèse de magister, Université de Sétif, 2012.
- [Daranfed 13] DARANFED Ouarda, Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2013.
- [Duchatelet 12] Aurélien DUCHATELET, Synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> pour cellules solaires par électrodépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium- gallium, Thèse de Doctorat, Université de Lille 1, 2012.
- [Ferdj 09] Abdelhamid Ferdj, Synthèse et Propriétés électriques des composés du type Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, Thèse de Doctorat, Université de Annaba, 2009.
- [Hanna 01] G. Hanna, A. Jasenek, U. Rau, H.W. Schock, Influence of the Ga-content on the bulk defect densities of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, Thin Solid Films 387 (2001) 71-73.

- [Kara 12] MOSTEFA KARA Selma, ETUDE ET SIMULATION DE CELLULES PHOTOVOLTAIQUES A COUCHES MINCES A BASE DE CIS et CIGS, Magister , université de Tlemcen 2012.
- [Karthikeyanl 14] S. Karthikeyanl, M. Sibakotil, R. Liptakl, S.H. Songl, J. Abrahamson, E.S. Aydi, S.A. Campbell, Challenges in deposition of wide band gap copper indium aluminum gallium selenide (CIAGS) thin films for tandem solar cells, in: Proc. of 40th PVSC Photovoltaic Specialists Conference (2014) 1632-1634.
- [Kessler 05] Friedrich Kessler, Dominik Rudmann, Technological aspects of flexible CIGS Solar cells and modules, Solar Energy 77, 685–695, 2005.
- [Leonard 13] Edouard LEONARD, Cellules solaires à base de couche mince de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> submicrométrique : optimisation des performances par ingénierie optique et électronique, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2013.
- [Lhioreau 05] François Lhioreau, chargé de mission à l'APERe, Pourquoi développer les énergies renouvelables, APERe asbl, Version du 27 Juin 2005.
- [Oleksiy 05] Nichiporuk Oleksiy, Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités, Thèse de Doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2005.
- [Oussidhoum 15] Oussidhoum Samira, Etude comparative des performances des cellules solaires à jonctions simple et multiple, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, 2015.
- [Pianezzi 15] Fabian Pianezzi\*, Shiro Nishiwaki, Lukas Kranz, Carolin M. Sutter-Fella, Patrick Reinhard, Benjamin Bissig, Harald Hagendorfer, Stephan Buecheler and Ayodhya N. Tiwari, Influence of Ni and Cr impurities on the electronic Properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells, Prog. Photovolt: Res. Appl.; 23:892 – 900, 2015.
- [Quang 04] N.H. Quang, The role of the heterointerfaces in the Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cell with chemical bath deposited buffer layers, PhD thesis, University of Stuttgart (2004).
- [Ribeaucourt 11] Lydie Ribeaucourt, Electrodepot et selenisation d'alliages Cu-In-Ga en vue de la synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> pour cellules

solaires, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2011.

- [Roger 13]** Charles Roger, Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques, Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2013.
- [Sharbati 14]** S. Sharbati, J.R. Sites, Impact of the Band Offset for n-Zn(O,S)/p-Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells, IEEE J. Photovolt. 4 (2) (2014) 697-702.
- [Simchi 14]** H. Simchi, Back surface studies of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells, PhD thesis, University of Delaware (2014).
- [Wenham 94]** Wenham S. R., Green M. A. and Watt M. E, «Applied Photovoltaic», Bridge Printer, Sidney, (1994).
- [Xu 14]** Yan XU, Fabrication et caractérisation des films CuInGaSe<sub>2</sub> par pulvérisation cathodique, Etude des défauts par la spectroscopie des pièges profonds par la charge, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2014.
- [Yoshida 00]** Yoshida, T.; Tabuchi, K.; Takano, A.; Tanda, M.; Sasaki, T.; Sato, H.; Fujikake, S.; Ichikawa, Y.; Harashima, K.; « Fabrication technology of a-Si/a-SiGe/a-SiGe triple-junction plastic film substrate solar cells », Photovoltaic Specialists Conference, 2000. Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE, 15-22 Sept. 2000 Page(s):762 – 765, Digital Object Identifier 10.1109/PVSC.2000.915995



## **Chapitre II**

# **Propriétés mécaniques des couches minces**

## 1. Introduction

Le second chapitre est consacré à la présentation de certaines notions générales sur les propriétés mécaniques, principalement la dureté et le module de Young. Une description détaillée de la nanoindentation et les méthodes d'analyse des données expérimentales sont démontrées.

## 2. Propriétés mécaniques des couches minces

Pourquoi est-il Important d'étudier les propriétés mécaniques des couches minces ?

Effets négatifs

- Diminution de l'adhérence.
- Déformation du substrat.
- Génération de défauts cristallins.

Effets positifs

- Augmentation de la dureté.
- Amélioration de la résistance à l'usure, à l'abrasion et à l'érosion.

### 2.1. Les classes de matériaux

Les propriétés mécaniques d'un matériau sont déterminées par un ensemble de grandeurs, telles que le module de Young ou la limite d'élasticité, qui caractérisent sa résistance à une déformation imposée. Elles permettent d'orienter le choix d'un matériau pour une application visée, au même titre que les propriétés physico-chimiques, optiques ou électriques.

Les propriétés d'un corps solide dépendent, à la fois, de sa composition élémentaire (atomes, molécules) et de sa microstructure (organisation interne).

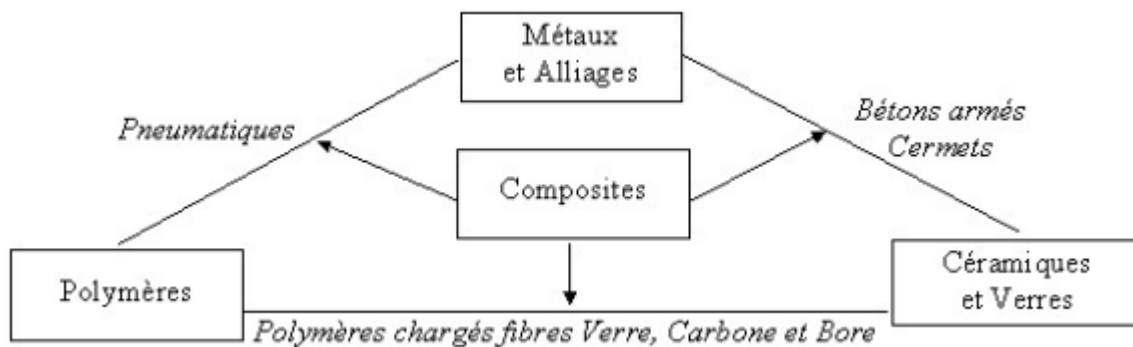
L'ingénierie groupe les matériaux en trois classes correspondant approximativement à trois types de comportement [\[Dupeux 05\]](#).



Matériaux	Comportement	Propriétés
Verres et céramiques	Dureté et fragilité	Isolants et réfractaires
Métaux et Alliages	Ductilité	Conducteurs et Réflecteurs
Polymères	Déformabilité	

**Tableau.II.1.** Les trois classes de matériaux.

A ces trois classes s'ajoute la classe des composites qui permet une grande souplesse de combinaisons de propriétés. La **Figure II.1** montre la position de la classe des composites.



**Figure II.1.** La classe des matériaux composites [Charmet 02].

## 2.2. Structure Cristalline

Le cristal représente l'état de la matière le plus fréquemment rencontré dans les matériaux. La cristallographie décrit l'architecture des cristaux, c'est-à-dire la répartition des atomes dans l'espace et les lois géométriques qui en fixent la position. Les solides cristallins sont donc caractérisés par un ensemble d'atomes arrangés périodiquement suivant les trois directions de l'espace dans un ordre strict qui définit la structure cristalline.

Deux concepts fondamentaux sont à la base de la description de la structure cristalline : le réseau et le motif.

- Un réseau spatial est constitué par un ensemble de points (nœuds), de dimension infinie, obtenu par translation dans l'espace de trois vecteurs non coplanaires,  $a$ ,  $b$  et  $c$ , qui déterminent les directions et les distances entre les nœuds du réseau. Dans le cristal, chaque nœud du réseau possède un environnement identique pour une direction donnée.

- Le motif constitue l'élément de base dont la répétition suivant le réseau spatial engendre le cristal. Le motif peut être un atome ou un groupe d'atomes ayant une orientation et une géométrie bien déterminées.

La structure cristalline est engendrée par translation dans l'espace du motif qui vient occuper les nœuds du réseau spatial. La structure cristalline est donc déterminée à la fois par son motif et par son réseau spatial.

Il est équivalent de dire que le cristal est engendré par la juxtaposition des mailles parallélépipédiques identiques de côtés  $a$ ,  $b$  et  $c$ . La maille contient le motif d'atomes qui se répète. Les mailles ont donc un volume de forme géométrique simple (cube, parallélépipède) dont la répétition dans l'espace engendre le réseau et le cristal.

Les valeurs absolues  $a$ ,  $b$  et  $c$  des trois vecteurs qui forment les arêtes de la maille sont appelées les paramètres de la maille [Mercier 02].

### 2.3. Propriétés mécaniques des matériaux

Il faut en fait considérer plusieurs propriétés mécaniques, et en particulier distinguer les notions de résistance et de dureté : un matériau dur est souvent fragile, c'est par exemple le cas du verre. Il faut donc déterminer plusieurs caractéristiques, plusieurs valeurs. Ces valeurs sont obtenues par des essais normalisés.

Un simple essai de traction permet de mettre en évidence le comportement d'un matériau élastoplastique en relation avec trois propriétés fondamentales : élasticité, plasticité et ténacité (Figure II. 2).

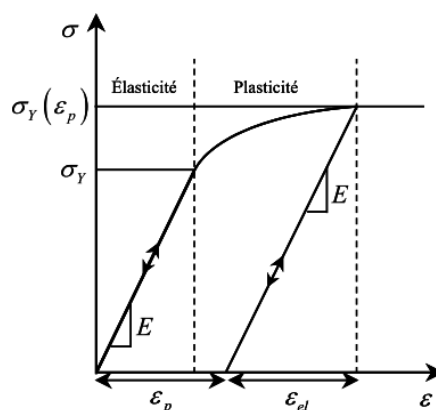


Figure II.2. Courbe de traction d'un matériau élastoplastique [Dergal 11].

Lorsque le matériau est sollicité, il commence par se déformer de façon réversible : c'est le domaine dit élastique. Si l'on augmente la contrainte, la déformation subie par le matériau devient irréversible : c'est le domaine dit plastique. Enfin, au-delà d'un certain effort, le matériau casse, il a atteint sa limite de rupture dont la propriété intrinsèque est la ténacité. Le domaine plastique peut être plus ou moins important. Dans le cas particulier extrême où il n'existe pas, on parle de matériau dit à rupture fragile [Dergal 11].

### 2.3.1. Le domaine élastique

Dans un premier temps, la déformation du matériau est réversible et proportionnelle à la contrainte subie, on parle de comportement élastique linéaire. la relation entre la contrainte appliquée,  $\sigma$ , et la déformation  $\varepsilon$  subie par le matériau dépend alors exclusivement de deux paramètres intrinsèques du matériau, le module de Young (module d'élasticité),  $E$ , et le coefficient de Poisson,  $\nu$ , compris entre -1 et 0.5, par le biais de la loi de Hooke :

$$\sigma = \varepsilon E \quad (\text{Eq II.1})$$

Celle-ci dépend à la fois de la nature et de la densité des liaisons chimiques constituant le matériau.

Pour mettre en évidence la déformation du matériau dans les trois directions de l'espace, on utilise le coefficient de Poisson  $\nu$  qui décrit le rapport entre la contraction latérale et l'allongement longitudinal quand le matériau est étiré élastiquement par traction ou compression uniaxiale. Si la sollicitation est de type scission, on prend compte de la réponse mécanique plutôt par le module de cisaillement  $G$ . Dans le cas d'un effort hydrostatique entraînant une déformation volumique, on utilise le module dit de compression volumique  $K$ . Ces différents paramètres sont liés [Ohring 01] :

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 = \frac{3K - E}{6K} \quad (\text{Eq II.2})$$

### 2.3.2. Le domaine plastique

L'entrée dans le domaine plastique intervient au-delà d'une valeur de contrainte appelée limite d'élasticité  $\sigma$  et ce sont les défauts du matériau qui contrôlent ce phénomène. Il s'agit par exemple du mouvement des dislocations dans les cristaux. Si leur déplacement est aisé, la déformation plastique peut être importante (métaux). Dans le cas contraire, elle est faible voire nulle (verres, céramiques) [Meyer 76].

Afin de caractériser les matériaux dans le domaine plastique, une propriété mécanique particulière a été introduite : la dureté  $H$ . Elle exprime la résistance d'un matériau soumis à une déformation plastique localisée : l'indentation. Elle se calcule à l'aide de la relation suivante :

$$H = \frac{F}{A_p} \quad (\text{Eq II.3})$$

$F$  est la force appliquée et  $A_p$  l'aire projetée de l'empreinte laissée après le test d'indentation.

### 2.3.3. La limite d'élasticité

La valeur de la limite d'élasticité longitudinale est mesurée à la suite d'un essai de traction uni axial. Lorsque l'on reste dans la partie linéaire de la courbe, le comportement du matériau est parfaitement élastique. Si on relâche la contrainte, l'éprouvette revient à sa taille initiale.

Par contre, si la limite d'élasticité  $R_e$  est dépassée, on constate que la longueur de l'échantillon a augmenté de façon permanente, même après relâchement de la contrainte imposée. On est en présence d'une déformation irréversible ou encore d'une déformation plastique [Frerichs 53].

### 2.3.4. La rigidité

La raideur d'une pièce dépend d'une part de sa géométrie, typiquement de sa section, et d'autre part du module d'élasticité longitudinal ou module de Young ( $E$ ) du matériau qui caractérise la rigidité de celui-ci.

Le module  $E$  représente le rapport de la contrainte en traction ou en compression sur la déformation du matériau dans son domaine d'élasticité,  $E$  s'exprime en MPa (ou N/mm<sup>2</sup>).

Le module de Young est fonction de l'intensité des liaisons chimiques du matériau.

### 2.3.5. Détermination du module de Young

Le Module d'Young  $E$  à la dimension d'une contrainte et se mesure généralement en GPa, Il représente la contrainte qu'il faudrait appliquer pour obtenir une déformation unité, soit doubler la longueur initiale. Aucun matériau ne répond linéairement à une telle contrainte, la plupart cèdent bien avant.

La connaissance des constantes élastiques pour tout type de matériau est capitale à plusieurs titres. Par exemple, sur le plan macroscopique, ces constantes caractérisent la proportionnalité entre efforts et déformations dans le domaine élastique. Elles sont aussi une caractéristique intrinsèque des matériaux et sont nécessaires pour modéliser et comprendre le comportement mécanique d'un matériau revêtu. Dans le cas du substrat, ces constantes sont généralement bien connues et fournies par des ouvrages spécialisés ou des banques de données (certaines sont accessibles sur Internet). Par contre, en ce qui concerne le revêtement, il en est tout autrement. Les valeurs expérimentales du module d'Young de certains dépôts (notamment ceux obtenus par projection thermique) sont très éloignées de celles du même matériau à l'état massif. Donc, pour évaluer le module d'Young, deux techniques de mesures peuvent être appliquées [Kherraf 14] :

- Les méthodes statiques.
- Les méthodes dynamiques.

#### 2.3.5.1. Les Méthodes statiques

Les méthodes statiques sont nombreuses et plusieurs revues en ont été faites récemment . Dans le cas des revêtements, on utilise généralement des méthodes dérivées des mesures appliquées pour les céramiques massives pour calculer le module d'Young. Ces méthodes sont basées, dans la plupart des cas, sur l'exploitation d'un test de flexion 4 points, même si des auteurs comme Hooke (1968) et Timoshenko (1925) avaient proposé et utilisé avec succès une méthode de flexion trois points. Le principe de deux méthodes parmi les autres (méthode de Chiu et de Zaouli) est donné par les équations (Eq II.4) et (Eq II.5).

Méthode de Chiu [Chiu 90]

$$E_r = E_s R \frac{KR + 2R - R}{d2R - K + 1} \quad (Eq II.4)$$

Avec

$E_r$  : Module de Young du revêtement

$E_s$  : Module de Young du substrat

$R$  : Epaisseur relative

$K$  : Déformation relative

Méthode de Zaouli [Zaouli 90]

$$E_3 = \frac{2E_1 e_1 z_0 + 2E_2 (e_2 - e_1) z_0 - E_1 e_1^2 - E_2 (e_2^2 - e_1^2)}{(e_3^2 - e_2^2) - 2z_0 (e_3 - e_2)} \quad (Eq II.5)$$

Avec

$E_1, E_2$  et  $E_3$  : Module de Young de la couche 1,2 et 3

$e_1, e_2$  et  $e_3$  : épaisseur de la couche 1,2 et 3

$z_0$  : position de la fibre neutre

La flexion 4 points est particulièrement adaptée pour évaluer les caractéristiques mécaniques des revêtements. Certains auteurs, tels Eaton et al, élaborent un modèle de prédiction du module élastique en fonction du chauffage de la poudre et de la vitesse des particules, des contraintes résiduelles du substrat et du choc thermique induit durant la projection. Avec le test de flexion 4 points, ils constatent une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs estimées par leur modèle.

### 2.3.5.2. Les Méthodes dynamiques

Le module d'Young peut être déterminé à l'aide des méthodes dynamiques du fait de leur grande facilité d'emploi. Le principe de ces méthodes est de mettre en vibration le matériau en établissant un régime d'ondes stationnaires afin d'en mesurer la fréquence de résonance et la vitesse de propagation (transmission ou réflexion). Cependant, cette approche est fort peu mise en œuvre.

### 2.3.5.2.1. Méthode en vibration libre

Pour cette méthode, on utilise un appareil qui permet de mettre en vibrations libres une éprouvette placée horizontalement sur deux appuis. On notera que la quantité d'énergie nécessaire pour cela est très faible. Ensuite avec un capteur piézo-électrique, on détecte et transforme en signal électrique le mouvement vibratoire. Un calcul qui tient compte des caractéristiques géométriques de l'éprouvette permet d'obtenir le module d'élasticité.

Cette technique de détermination des constantes élastiques est efficace pour des matériaux céramiques massifs et de dimensions relativement grandes, mais dans le cas des revêtements, elle semble très difficile à mettre en œuvre. Cependant, Carrerot a tout de même réussi à appliquer cette méthode pour de petits échantillons constitués de deux dépôts d'alumine à forte porosité. Il a utilisé la relation suivante pour déterminer E : [Carretot 91]

$$E = 4. d^2. \rho. f^2 \quad (Eq II.6)$$

Où f est la fréquence propre de résonance de l'éprouvette, d la distance entre deux appuis et  $\rho$  la densité.

### 2.3.5.2.2. Méthode de la lame vibrante

Pour cette méthode, une lame mince (0.1 mm) en acier, parfaitement calibrée, est revêtue sur ses deux faces de manière à éviter les déformations dues aux contraintes résiduelles. La lame est ensuite sollicitée en vibration transversale avant et après dépôt au moyen d'un exciteur. On détermine ainsi ses fréquences de résonance. La formule ci-dessous permet de déduire le module d'Young du revêtement [Kherraf 14] :

$$E_c = E_s \left( \frac{m_s}{m_c} \right) \left\{ \left[ 1 + \left( \frac{\rho_c}{\rho_s} \right) \left( \frac{S_c}{S_s} \right) \right] \left( \frac{f_1}{f_2} \right)^2 - 1 \right\} \quad (Eq II.7)$$

$m_s$  : moment d'inertie de section du Substrat.

$m_c$  : moment d'inertie de section du revêtement.

$\rho_s$  : masse volumique du substrat.

$\rho_c$  : masse volumique du revêtement.

$S_s$  : section du substrat.

$S_c$  : section du revêtement.

$f_s$  : fréquence de résonance de la lame non revêtue.

$f_c$  : fréquence de résonance de la lame revêtue.

### 2.3.5.2.3. Méthodes par ondes progressives

Le principe de ces méthodes est de mesurer le temps de propagation d'ondes ultrasonores dans un domaine de fréquence pouvant aller de 20 kHz à 100 MHz. Les ultrasons se propageant très mal dans l'air, pour assurer leur passage entre le traducteur et la pièce à contrôler, il faut placer entre les deux un milieu dit de couplage. Deux techniques existent pour assurer ce couplage [Vincent 89] :

- Le contrôle par contact
- Le contrôle avec couplage par immersion.

### 2.3.6. Coefficient de poisson

Le Coefficient de Poisson  $\nu$  est un nombre sans dimension compris dans l'intervalle  $\{0, 1/2\}$ . A l'exception des élastomères comme le caoutchouc dont le coefficient de Poisson  $\nu = 1/2$ , la plupart des matériaux isotropes continus ont un coefficient de Poisson compris dans l'intervalle  $\{0, 25 - 0, 35\}$  [Charmet 02].

$$\nu = \frac{\frac{1}{2}V_2^2 - V_1^2}{2(V_2^2 - V_1^2)} \quad (\text{Eq II.8})$$

Le coefficient de poisson, lui, se détermine après calcul de la vitesse transversale.

### 2.3.7. La dureté

La dureté caractérise la résistance qu'offre un matériau à la pénétration d'un corps. Plus un matériau est dur et plus l'empreinte laissée par ce corps est petite. Pour certains matériaux comme les aciers au carbone, il est possible de corréler leur dureté et leur limite d'élasticité.

La dureté est un paramètre très utilisé, bien que n'étant pas une propriété intrinsèque du matériau. En effet, dans les matériaux industriels, la dureté est influencée par de nombreux paramètres (taille de grains, méthode de projection du revêtement...), ce qui rend sa mesure très délicate. La nature même du test d'indentation entraîne, elle aussi, une influence sur la justesse de la mesure. En effet, la lecture du résultat d'un test d'indentation



(mesure des dimensions de la trace laissée par l'indenteur) est fortement influencée par le manipulateur. Cependant, le test de dureté est l'un des plus simples à mettre en œuvre et il est donc très utilisé comme critère de classement pour les revêtements, notamment en termes de qualité des traitements de surface [Barthel 14].

### 2.3.7.1. Essais de dureté

#### - L'essai Brinell

Sous sa forme habituelle (pour les aciers : bille de 10 mm de diamètre – charge de 29 400 N, ou bille de 5 mm – charge de 7 350 N) convient spécialement pour les mesures d'atelier.

L'empreinte ayant des dimensions importantes (de 2,5 à 6 mm de diamètre environ avec la bille de 10 mm, de 1,4 à 3 mm avec la bille de 5 mm), les lectures sont relativement faciles. L'état de la surface n'a pas besoin d'être particulièrement soigné. Un tournage fin ou un meulage avec une meule fine donnent une estimation suffisante [Rézakhanlou 93].

#### - L'essai Rockwell

Simple et rapide, convient pour les pièces plus petites et pour les hautes duretés (supérieures à 400 Brinell). La dispersion des résultats est nettement plus forte que pour l'essai Brinell, et il est généralement nécessaire de prendre la moyenne de deux ou trois mesures. La pièce doit être bien assise sur son support, ce qui pose parfois des problèmes d'adaptation, et l'état de surface doit être correct. Dans certaines machines, un dispositif de serrage permet de bloquer énergiquement la pièce à essayer. Les résultats sont alors moins dispersés [Rézakhanlou 93].

#### - L'essai Vickers

Convient aussi bien pour les matériaux très durs que pour les matériaux tendres, car, en raison de la constance de l'angle de pénétration, la mesure est indépendante de la charge (entre 49 et 980 N). Mais le fini superficiel doit être soigné ; la lecture au microscope est lente ; la pièce ne peut avoir que de faibles dimensions. Ce mode d'essai est plutôt du domaine du laboratoire [Rézakhanlou 93].

### 2.3.8. Ténacité

La ténacité caractérise la résistance à la propagation d'un défaut (fissure, porosité, etc.) présent dans un matériau. Cette propriété est bien sûr en lien avec la nature fragile ou au contraire ductile du matériau. Cependant, elle est dépendante de la présence ou non d'un défaut et aussi de sa taille.

La valeur de la ténacité est liée à la présence de défauts dans un matériau et est fonction de l'énergie nécessaire pour entraîner leur propagation rapide et donc une rupture non contrôlée.

Lorsque le matériau est soumis à une valeur critique de contrainte pour une longueur de fissure donnée, ou lorsque cette longueur atteint une valeur critique pour une contrainte donnée, la fissure se propage rapidement dans la pièce. Le facteur d'intensité de contrainte  $K$  atteint alors la valeur  $K_c$  ; on l'appelle le facteur critique d'intensité de contrainte ; plus couramment on parle de ténacité.

$K$  s'exprime en  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Elle peut aussi se mesurer par le paramètre  $G_c$  (énergie).

Attention, cette caractéristique est mesurée pour un cas de charge où la contrainte (ou l'effort) est imposée. Lorsqu'on impose une déformation (ou un déplacement), les matériaux souples ( $E$  faible) auront un avantage par rapport aux matériaux rigides ( $E$  élevé) [Mercier 02].

### 2.3.9. La Résilience

La résilience est un essai, qui en mesurant la résistance au choc d'une éprouvette normalisée, permet de quantifier la fragilité d'un matériau. Cet essai est simple, rapide, peu coûteux et est surtout employé comme moyen de contrôle et pour classer les matériaux les uns par rapport aux autres. La résilience est fonction de l'énergie développée pour arriver à briser le matériau.

La résilience n'est pas le seul essai permettant de mesurer la fragilité. L'allongement à rupture est un indicateur de fragilité pour des essais de traction à vitesse relativement lente. De même, l'énergie absorbée pour rompre une éprouvette en traction peut être un indicateur.

### 3. Techniques expérimentales pour la caractérisation mécaniques des couches minces

#### 3.1. Nanoindentation

Lorsque les dimensions des échantillons s'y prêtent, les caractéristiques mécaniques des matériaux solides sont souvent déterminées à l'aide de tests conventionnels tels que l'essai de traction, l'essai de compression. Ces essais unis axiaux sont très souvent destructeurs.

Dans d'autres situations, ces essais de référence ne sont pas applicables. On peut alors utiliser avantageusement le test d'indentation. Cette technique est simple à mettre en œuvre, rapide d'exécution et ne nécessite pas une préparation particulière de l'échantillon. Les dommages engendrés ne concernent qu'un faible volume surfacique de l'échantillon. La méthode peut même être considérée comme non destructive si l'essai est effectué à faible charge.

Au début du 20<sup>è</sup> siècle, J.A. Brinell, ingénieur suédois, eut l'idée pour la première fois d'utiliser cet essai pour un contrôle qualité des aciers sur une échelle de production. Il plaça une bille entre deux échantillons en acier et pressa le tout dans un étai. L'acier le plus dur était celui pour lequel l'empreinte rémanente était la plus petite. Cet essai constitua une des premières mesures de la dureté statique [Oumarou 09].

Récemment un intérêt considérable a été porté à la caractérisation mécanique des couches minces en utilisant la nano indentation, elle se fait soit avec un indenteur sphérique ou pyramidale (indenteur rigide). Habituellement, le but principal d'un tel test consiste à extraire le module d'élasticité et la dureté du matériau de l'échantillon à partir de valeurs expérimentales de la charge appliqué et la profondeur de pénétration [Fischer-Cripps 04].

#### 3.2. La nanoindentation utilisé pour la mesure de la dureté et du module de Young

La dureté  $H$  des matériaux est définie comme étant le rapport entre la force maximale appliquée  $F_{max}$  et l'aire de contact projetée à force maximale  $A_c$  [Oliver 04] :

$$H = \frac{F_{max}}{A_c} \quad (Eq II. 9)$$

Pour les métaux, la dureté peut être associée à la limite d'élasticité. En effet, pour des profondeurs d'indentation suffisantes, il existe une relation empirique reliant la dureté et la limite d'élasticité  $\sigma_y$  [Frerichs 53] :

$$H = 3\sigma_y \quad (Eq II. 10)$$

Le module de Young est donné par la relation suivante [Oliver 92] :

$$E_{mat} = (1 - \nu_{mat}^2) \left[ \frac{1}{E_{eff}} - \frac{1 - \nu_{ind}^2}{E_{ind}} \right]^{-1} \quad (Eq II. 11)$$

$E_{ind}$  et  $E_{mat}$  sont respectivement les modules de Young de la pointe d'indentation et du matériau, tandis que  $\nu_{ind}$  et  $\nu_{mat}$  sont leurs coefficients de Poisson. Le module effectif  $E_{eff}$  est donné par une expression issue des travaux de Bulychev et al. Et il s'écrit :

$$E_{eff} = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (Eq II. 12)$$

Avec  $S$  la raideur de contact,  $\beta$  étant un facteur correctif prenant en compte la forme réelle de la pointe d'indentation. La valeur de  $\beta$  est égale à 1 pour une symétrie de révolution, 1,034 pour une symétrie triangulaire et 1,012 pour une symétrie carrée. Les équations ci-dessus montrent que pour déterminer la dureté  $H$  et le module de Young  $E_{mat}$ , il est indispensable de connaître les deux paramètres que sont la raideur de contact  $S$  et l'aire de contact projetée  $A_c$ . Pour déterminer  $S$  et  $A_c$ , plusieurs modèles basés sur la théorie de l'élasticité ont été développés. Ces modèles s'appuient sur l'exploitation de la courbe d'indentation [Diobet 09].

### 3.2.1. Choix de l'indenteur

Le comportement du contact entre l'indenteur et le matériau à caractériser, dépend essentiellement de la géométrie du contact et de la nature de ces deux solides mis en jeu. Le choix de l'indenteur est donc crucial et constitue la première étape dans l'essai d'indentation instrumentée.

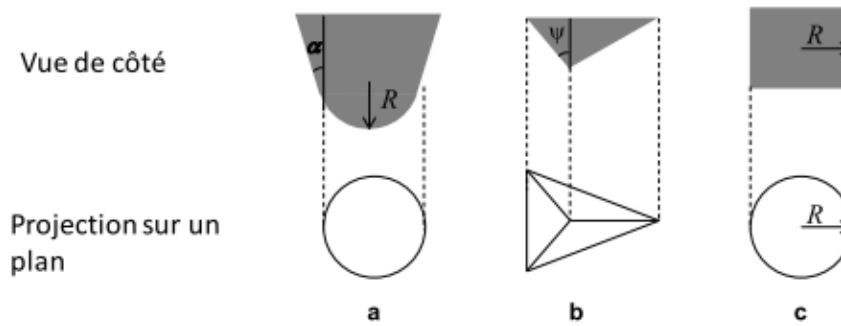
Dans un premier temps, se pose la question du matériau constitutif de l'indenteur. Etant donné que l'on cherche à minimiser la déformation de celui-ci, un matériau le plus rigide et le plus dur possible semble être la solution. Pour cela, le diamant est le candidat idéal avec, selon la littérature, un module d'Young allant de 800 à 1200GPa (la valeur de 1070GPa est usuellement utilisée, avec un coefficient de Poisson de 0,07) et une dureté de Mohs  $m$  de 10/10 [Fischer-Cripps 04]. Il est également possible de trouver dans la littérature, des valeurs de dureté obtenues par nanoindentation pour le diamant. Par exemple, les travaux de [Richter 00] ont permis d'évaluer avec un indenteur pyramidal à 3 faces d'angle  $90^\circ$ , des duretés de 95GPa et 117GPa, respectivement pour les faces  $\{100\}$  et  $\{111\}$ , d'un cristal de diamant synthétique.

D'autre part, la géométrie du contact conditionne la mécanique de l'essai, et par conséquent les grandeurs exploitables, ainsi que les diverses méthodes et modèles pour les déterminer. Le type de caractérisation mécanique que l'on désire effectuer sur un matériau déterminera alors l'indenteur à utiliser. On distingue deux grandes familles d'indenteurs : les indenteurs auto similaires dont la forme est un cône (au sens large) et tous les autres indenteurs dont la forme ne peut être assimilée à un cône (par exemple l'indenteur sphérique). La **figure II.3** présente les géométries de trois indenteurs différents : la sphère, le poinçon plat et l'indenteur de type Berkovich, que nous utiliserons lors de notre expérimentation, des observations MEB ont été réalisées sur chaque indenteur afin de vérifier leur état de surface (**Figure II.4**) [Mercier 13].

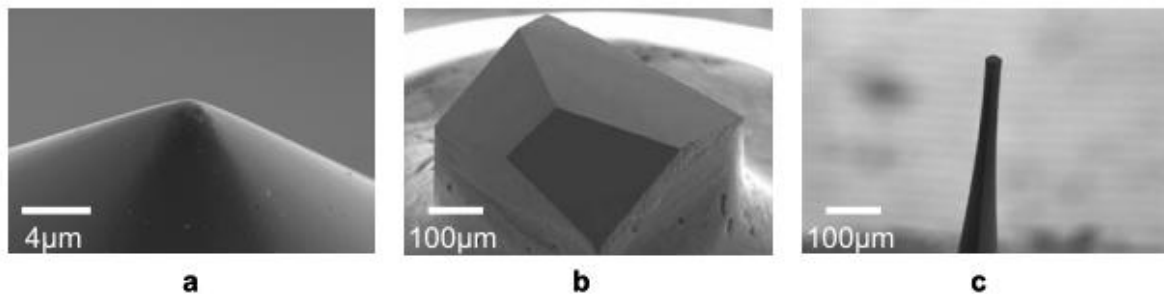
Chaque indenteur, supposé idéal (sans imperfection géométrique), est caractérisé par une fonction d'aire dite géométrique, notée  $A(h)$  (**Tableau II.3**). Notons que dans le cas du poinçon plat la fonction d'aire est une constante, proportionnelle au rayon du poinçon. Remarquons également, que l'indenteur sphérique est en réalité cono-sphérique, et que la transition entre les deux parties opèrent avec l'hypothèse que le cône et la sphère soient tangents, à une profondeur définie par :

$$h_{trans} = R(1 - \sin(\alpha)) \quad (Eq II. 13)$$

Avec  $R$  le rayon de la sphère et  $\alpha$  le demi-angle au sommet du cône.



**Figure II.3.** Géométrie des indenteurs utilisés : a) indenteur sphérique de rayon  $R$ , b) indenteur de type Berkovich d'angle apical  $\Psi = 65,3^\circ$  et c) poinçon plat de rayon  $R$  [Mercier 13].



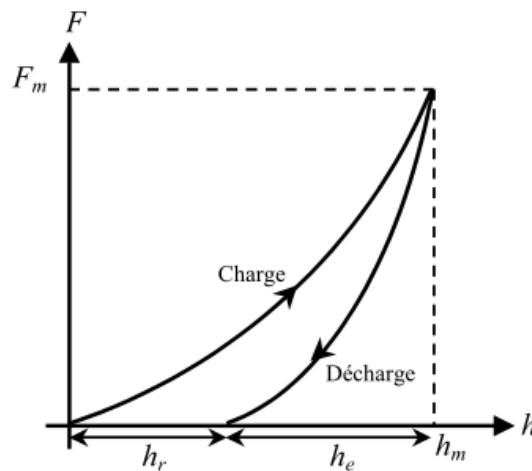
**Figure II.4.** Observations MEB des indenteurs utilisés : a) indenteur sphérique de rayon  $450\text{nm}$ , b) indenteur de type Berkovich et c) poinçon plat de rayon équivalent  $20\mu\text{m}$  [Mercier 13].

Indenteur sphérique	Indenteur de type berkovich	Poinçon plat
$A(h) = 2\pi Rh$	$A(h) = 3\sqrt{3} \tan^2 \Psi h^2$	$A = \pi R^2$

**Tableau II.3.** Fonctions d'aire théoriques des différents indenteurs utilisés [Mercier 13].

Enfin, il est important de souligner que le choix de l'indenteur conditionne le type de caractérisation mécanique mais aussi le protocole expérimental à utiliser.

### 3.2.2. Analyse des courbes charge/déplacement



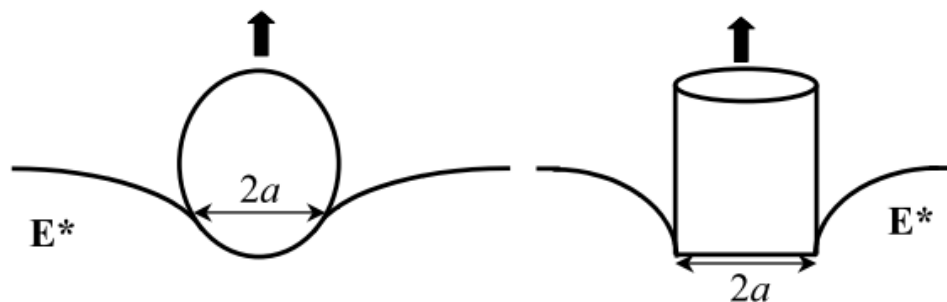
**Figure II.5.** Courbe charge/décharge typique issue d'indentation :  $F_m$  est la charge maximale appliquée et  $h_e$ ,  $h_m$  et  $h_r$  sont respectivement les profondeurs élastiques, maximale et résiduelle [Oumarou 09].

L'analyse des courbes charge-décharge (**figure II.5**) d'indentation instrumentée repose sur la bonne détermination de l'aire de la surface de contact  $A$ . Les méthodes de détermination de l'aire de contact  $A$ , par conséquent de la dureté et l'extraction du module d'élasticité du matériau indenté à partir de la courbe de décharge, sont fondées sur les équations de contact de Sneddon [Johnson 85] et de Hertz [Hertz 86]. L'objectif principal consiste à pouvoir séparer les contributions élastique et plastique de la réponse du système afin de rendre possible le traitement de la partie élastique à l'aide des équations analytiques fournies par Hertz et Sneddon. La validité des résultats pour la dureté et le module de Young dépendent largement de la procédure utilisée. Ainsi dans cette partie, trois méthodes d'analyse des courbes d'indentation seront présentées : la méthode de Doerner et Nix, ainsi que les plus récentes en occurrence la méthode de Oliver et Pharr et celle de Field et Swain [Oumarou 09].

#### 3.2.2.1. La méthode de Doerner et Nix

Durant l'essai d'indentation, le déplacement instantané de l'indenteur (pénétration  $h$ ) est la somme du déplacement plastique et du déplacement élastique de l'échantillon. Dans le calcul de l'aire de contact, assimilé la profondeur d'indentation finale  $h_F$

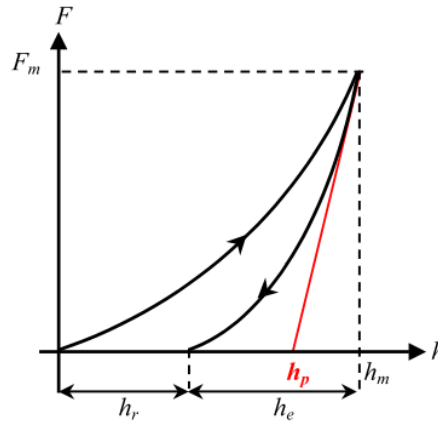
(appelée aussi profondeur d'indentation résiduelle  $h_r$ ), à la profondeur de contact  $h_p$  entraîne une sous-estimation systématique de la dureté. Afin d'obtenir le déplacement plastique seul, la contribution élastique au déplacement doit être estimée, puis soustraite du déplacement total observé à cette même charge. L'observation des courbes expérimentales montre que la courbe de décharge est linéaire. Ainsi, ces auteurs supposent que le comportement élastique du contact d'indentation est similaire à celui du contact entre un poinçon cylindrique plat et un demi-espace élastique durant toute la décharge (**figure II.6**). Dans ce cas l'aire de contact reste constante durant toute la décharge de l'indenteur. La décharge étant supposée linéaire dans cette gamme de profondeur, il suffit de tracer une droite tangente à la portion linéaire de la courbe de décharge à partir de la charge maximale appliquée. L'intersection de cette droite avec l'axe horizontal correspond alors à la profondeur plastique  $h_p$  (appelé aussi profondeur de contact  $h_c$ ) (**figure II.7**). Par convention, la droite sera ajustée sur le premier tiers de la courbe de décharge [Doerner 86].



**Figure II.6.** L'équivalence entre la décharge d'un indenteur de géométrie quelconque et celle d'un poinçon plat de même rayon de contact [Oumarou 09].

A partir de la pente de cette droite, il est donc possible d'estimer le module de retour élastique correspondant à l'essai effectué. En effet si l'aire de contact reste effectivement constante au début de la décharge, le déplacement élastique peut être estimé à partir des solutions analytiques de Sneddon [Sneddon 65], pour un indenteur de type poinçon plat.





**Figure II.7.** Courbe charge/décharge typique issue d'indentation : méthode de Doener et Nix [Oumarou 09].

La pente  $S$  de la droite de décharge pour un indenteur quelconque est ainsi donnée par l'expression suivante :

$$S = \frac{dF}{dh} = 2aE^* = \frac{2}{\sqrt{\pi}}E^*\sqrt{A} \quad (\text{Eq II.14})$$

En supposant que la géométrie de l'indenteur soit connue avec précision, il est alors possible de déterminer l'aire de la surface de contact  $A$  à partir de  $h_p$  et de s'affranchir ainsi de l'observation directe de l'empreinte résiduelle.

Néanmoins, l'approximation utilisée par Doerner et Nix concernant le calcul de l'aire de contact n'est pas satisfaisante pour de nombreux matériaux élastoplastiques écrouissables, viscoélastoplastiques où la courbe de décharge n'est pas totalement linéaire. D'où la nécessité d'une bonne modélisation de la courbe de décharge afin de formuler une expression décrivant l'aire de contact de façon plus précise.

### 3.2.2.2. La méthode d'Oliver et Pharr

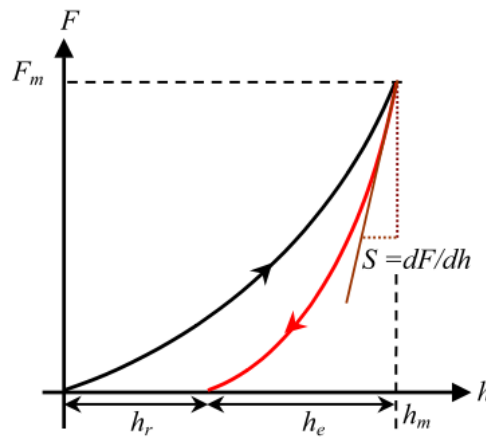
En observant des données expérimentales d'indentation menées sur un grand nombre de matériaux, Oliver et Pharr [Oliver 92] montrent que les courbes d'indentation sont rarement linéaires même au stade initial de la décharge. Ils proposent alors d'ajuster la courbe de décharge par une loi de type puissance :

$$F = B(h - h_r)^m \quad (\text{Eq II.15})$$

Où  $F$  est la charge instantanée,  $h$  le déplacement de l'indenteur (profondeur d'indentation),  $h_r$  profondeur résiduelle d'indentation,  $B$  et  $m$  sont des constantes ajustables en fonction des données expérimentales. L'idée d'utiliser ce type de loi, est de se donner la possibilité à la charge maximale (**figure II.8**). Ainsi, un simple calcul de dérivation permet d'évaluer la raideur de contact  $S$  au point de la charge maximale par :

$$S = \left( \frac{dF}{dh} \right)_{h=h_m} = Bm(h_m - h_r)^{(m-1)} \quad (\text{Eq II. 16})$$

$h_m$  et  $h_r$  sont respectivement des profondeurs d'indentation maximale et résiduelle.



**Figure II.8** Courbe charge/décharge typique issue d'indentation : méthode d'Oliver et Pharr [Oumarou 09].

Il est donc possible d'accéder à partir des données expérimentales aux trois paramètres  $F_m$ ,  $h_m$  et  $S$ . L'importante limitation de cette méthode est liée au fait que finalement un seul point de la courbe est utilisé. Si l'on cherche à obtenir des mesures à différentes profondeurs, il faut réaliser plusieurs essais successifs. Connaissant la raideur de contact  $S$ , l'étape suivante est la détermination du rayon de contact. Oliver et Pharr introduisent la profondeur de contact  $h_p$  sur laquelle l'indenteur est en contact avec la surface du matériau et la hauteur  $h_s$  qui traduit la déflexion élastique du matériau. Par définition de ces deux grandeurs et de la pénétration  $h_m$ , ils écrivent :

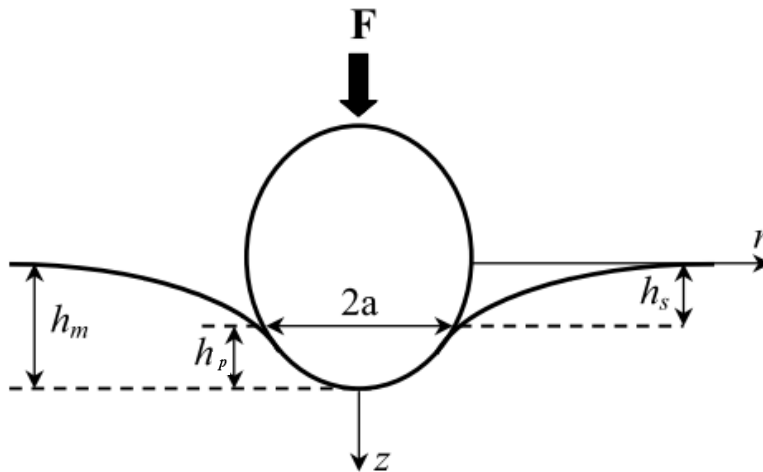
$$h_s = h_m - h_p \quad (\text{Eq II. 17})$$

Dans cette équation, seul  $h_m$  est mesurable expérimentalement. Ainsi pour résoudre le problème Oliver et Pharr font l'hypothèse suivante : La déflexion  $h_s$  de la surface à

l'extérieur de la zone de contact est supposée de nature purement élastique (**figure II.9**). Evidemment valide dans le cas d'un contact purement élastique, cette hypothèse n'est vraie, dans le cas d'un contact élastoplastique, que si l'on considère un point de la surface éloigné de la zone plastique. Sinon, cela revient à supposer que la déformation plastique est confinée sous le contact. Oliver et Pharr se placent donc dans le cas d'un matériau homogène, élastoplastique linéaire et font l'hypothèse que le comportement plastique du matériau indenté est de type « sink-in ». A partir des solutions de Sneddon, ils établissent la formule suivante [Oliver 92] :

$$h_p = h_m - \alpha \frac{F_m}{S} \quad (\text{Eq II.18})$$

Où  $\alpha$  est un paramètre traduisant la géométrie de la pointe :  $\alpha=2/\pi(\pi-2)$  pour une cône,  $\alpha=0,75$  pour une sphère (et tout indenteur paraboloidal de révolution pouvant être approximé par une sphère aux faibles profondeurs) et  $\alpha=1$  pour un poinçon plat. Des observations empiriques de meilleures approximations de courbes de décharge pour un indenteur paraboloidal, montrent que  $\alpha=0,75$  est une valeur standard et recommandée dans les analyses d'indentation. Récemment des travaux analytiques ont prouvé ces observations. Si la profondeur plastique  $h_p$  est bien calculée, connaissant la géométrie de la pointe, il est alors facile d'évaluer l'aire de la surface de contact et par la suite de déterminer les propriétés mécaniques du matériau (module élastique et dureté).



**Figure II.9** : Représentation schématique d'un contact Sphère rigide/plane (cas particulier du contact de Hertz) [Oumarou 09].

### 3.2.2.3. La méthode de Field et Swain

Nous avons vu que la méthode de Oliver et pharr utilise la pente à la charge maximale de la portion de la décharge pour déterminer la profondeur de déflexion  $h_s$  et par la suite la profondeur plastique  $h_p$  (appelée aussi profondeur de contact  $h_c$ ). Introduite pour l'indentation sphérique, la méthode d'analyse de Field et Swain [Field 93] privilégie la décharge partielle durant toute la phase du chargement au lieu d'une seule décharge totale à partir de la charge maximale. En effet l'approche de Field et Swain vise aussi à découpler les contributions élastique et plastique, de façon à se placer dans les conditions où l'approximation du comportement élastique est possible afin d'utiliser les équations de Hertz et calculer la profondeur plastique.

Considérons l'application instantanée d'une charge normale  $F$  à un matériau ( $E_m, \nu_m$ ), initialement plat par le biais d'un indenteur sphérique. Durant le chargement, il peut avoir une réponse élastique aux faibles charges suivie de déformations élastoplastiques aux charges élevées. Soit  $h_m$  la profondeur de pénétration de l'indenteur sphérique rigide dans le matériau ayant subi une déformation élastoplastique à la charge maximale  $F_m$  (**figure II.10**). Lorsque la charge est enlevée, s'il n'y a aucune relaxation plastique durant la décharge, cette dernière est élastique et une empreinte de profondeur  $h_r$  demeure après la décharge complète (**figure II.10 (A) et (B)**). Si la charge  $F_m$  est réappliquée, le chargement est élastique avec une profondeur élastique :

$$h_e = h_m - h_r \quad (\text{Eq II.19})$$

Field et Swain font l'hypothèse suivante : une décharge partielle à partir d'une charge  $F_m$  (de profondeur correspondante  $h_m$ ) jusqu'à une charge partielle  $F_d$  (de profondeur correspondante  $h_d$ ) équivaut à un chargement élastique de  $F_d$  à  $F_m$ . Ainsi en utilisant les résultats d'Hertz, ils établissent l'expression suivante :

$$E^* = \frac{3}{4} \frac{F}{a(h_m - h_r)} \quad (\text{Eq II.20})$$

Où  $E^*$  est le module élastique équivalent,  $F$  la charge appliquée,  $a$  le rayon du cercle de contact et  $h_m$  et  $h_r$  sont les profondeurs d'indentation respectivement maximale et résiduelle correspondantes.

Par définition de la déflexion  $h_s$ , la profondeur plastique  $h_p$ , et de la profondeur de pénétration  $h_m$  (figure II.10 B), Field et Swain écrivent la relation suivante:

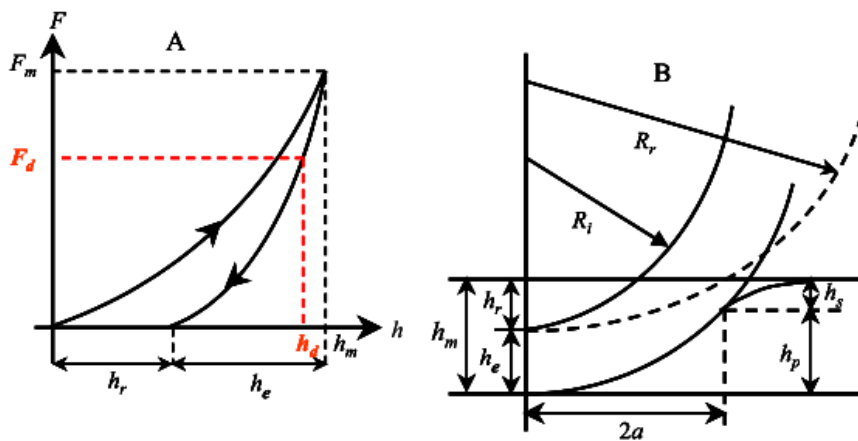
$$h_p = h_m - h_s \tag{Eq II. 21}$$

Où on considère que la décharge à partir de la profondeur  $h_m$  jusqu'à la profondeur résiduelle  $h_r$  est purement élastique. Les équations de Hertz pour un indenteur sphérique, montrent que la distance séparant la surface libre du matériau au cercle de contact (appelé déflexion  $h_s$ ) est égale à la moitié de la profondeur élastique  $h_e$ .

$$h_s = \frac{h_e}{2} \tag{Eq II. 22}$$

Field et Swain établissent la relation :

$$h_p = \frac{h_m + h_r}{2} \tag{Eq II. 23}$$



**Figure II.10 :** (A) courbe charge décharge d'un matériau élastoplastique indenté à l'aide d'une pointe sphérique de rayon  $R$  et (B) l'empreinte résiduelle correspondante

[Oumarou 09].

Une fois que  $h_p$  est déterminée, il est facile, dans le cas d'une pointe sphérique, de calculer le rayon de contact  $a$  et l'aire de contact  $A$ .

$$A = \pi a^2 \text{ avec } a = (2Rh_p - h_p^2)^{1/2} \quad (\text{Eq II. 24})$$

Lorsque l'indenteur est totalement déchargé, la mesure expérimentale de  $h_r$  consiste à prendre la profondeur d'indentation à laquelle la charge s'annule. Cette procédure ne garantit pas une réponse purement élastique du fait que les contraintes résiduelles peuvent entraîner des relaxations plastiques dans le matériau. L'alternative de la mesure directe de  $h_r$  à la charge nulle (après la décharge totale), est donc l'hypothèse de la décharge partielle de l'indenteur à partir de la charge totale  $F_m$  jusqu'à la charge  $F_d$ . L'essai d'indentation instrumentée donne directement les valeurs de charge appliquée  $F$  et profondeur correspondante  $h$ . Ainsi,  $F_m$ ,  $h_m$ ,  $F_d$  et  $h_d$  sont des quantités mesurables. La profondeur résiduelle  $h_r$  est obtenue par Field et Swain en faisant le rapport du déplacement élastique calculé à  $F_m$  sur celui évalué à  $F_d$  comme suit :

$$h_r = \frac{h_d(F_m/F_d)^{2/3} - h_m}{(F_m/F_d)^{2/3} - 1} \quad (\text{Eq II. 25})$$

Particulièrement pour des pointes sphériques, les deux méthodes précédentes de Field et Swain et Oliver et Pharr sont toutes issues de l'équation de contact élastique de Hertz. En effet, pour ce type de pointe, il a été récemment montré l'équivalence entre les deux méthodes. La différence entre les deux méthodes est que : Field et Swain modélisent une paire de données (charge maximale et quelque pourcentage de la décharge) avec l'équation de Hertz ; alors que Oliver et Pharr modélisent la pente à la décharge initiale avec la dérivée de l'équation de Hertz. Ainsi le choix de l'utilisation d'une des deux méthodes dépend des circonstances de tests.

#### **3.2.2.4. Correction des données issues de nano indentation instrumentée**

La validité des valeurs de dureté et module de Young résultant des précédentes méthodes, dépend largement des corrections apportées aux erreurs systématiques identifiées

pour le test d'indentation instrumentée. Ainsi quatre facteurs (les plus significatifs) peuvent être considérés.

- La profondeur initiale d'indentation
- La complaisance du bâti de nanoindentation instrumentée
- La nature de l'indenteur
- Limitations des méthodes d'analyse d'indentation

### 3.2.2.5. Limitations des méthodes d'analyse d'indentation

Les méthodes de Oliver et Pharr, de Field et Swain, permettent de déterminer le module élastique et la dureté des matériaux testés. Cependant toutes les deux considèrent une décharge purement élastique en négligeant toute relaxation plastique.

#### 3.2.2.5.1. Limitation de la méthode de Oliver et Pharr

Le paramètre clé de tout le contact sur un matériau massif est le rayon de la zone de contact  $a$ . Oliver et Pharr évaluent  $a$  sous l'hypothèse de la déflexion élastique du matériau indenté (seul le comportement en « sink-in » est considéré), alors qu'on rencontre couramment dans la pratique le phénomène de pile-up (formation de bourrelets plastique autour de la pointe) lorsqu'on s'intéresse à des matériaux très mous. Ainsi le rayon de contact  $a$  est sous-évalué. Cela induit une surestimation conséquente de la valeur de module de Young  $E^*$  (proportionnel à  $a$ ) et surtout de la dureté  $H$  (proportionnelle à  $a^2$ ). Néanmoins, dans le cas de l'indentation avec un cône, Bolshakov et Pharr [Bolshakov 98] ont montré par la méthode des éléments finis que si le retour élastique reste supérieur à 30% ou si un phénomène non-négligeable d'écrouissage a lieu, le phénomène de pile-up reste négligeable. Une alternative, dans le cas où le phénomène de pile-up n'est pas négligeable, est la possibilité d'évaluer l'aire de contact à la charge maximale en imageant l'empreinte résiduelle de l'indent après décharge. De telles approches rencontrent le même problème de la mesure de la raideur de contact par la méthode de décharge. Un point unique de mesure est fourni par une courbe d'indentation. Afin de pouvoir effectuer des mesures tout au long du chargement, diverses pistes de recherche sont actuellement explorées [Cheng 98] [Bull 00]. Une autre difficulté survient lorsque la taille de l'empreinte résiduelle est tellement petite que toute mesure de ses dimensions par microscopie optique est aberrante.

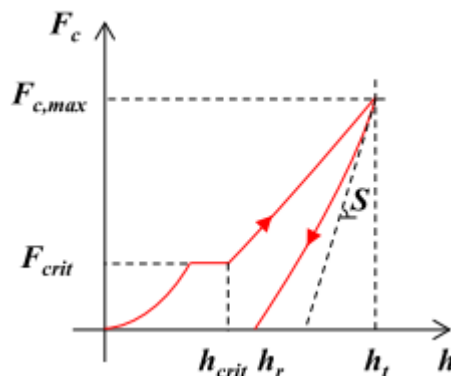
### 3.2.2.5.2. Limitation de la méthode de Field et Swain

Dans l'approche de Field et Swain, les équations de Hertz sont appliquées à la décharge élastique afin d'extraire les propriétés mécaniques. D'un côté, les équations de Hertz sont basées sur les hypothèses où la profondeur d'indentation doit être très petite devant le rayon du cercle de contact ( $h \ll a$ ). Ainsi les valeurs de  $E^*$  déduites de ces équations deviennent invalides lorsque le rapport de la profondeur d'indentation sur le rayon de contact augmente. L'erreur introduite est plus sévère pour les matériaux ayant un large recouvrement élastique. Pour les métaux où le recouvrement élastique ( $h_m-h_r$ ) est petit comparé à la profondeur totale d'indentation  $h_m$ , l'erreur est si petite qu'elle peut être insignifiante.

### 3.2.2.6. Phénomène de « pop-in »

Notons que dans le cas d'un matériau purement élastique, les courbes de charge et de décharge se superposent. Par ailleurs, lors d'essais de nanoindentation en force imposée, certains matériaux montrent des « sauts de déplacements » (« pop-in » en anglais) durant la charge. Ce phénomène correspond à un enfoncement brutal de l'indenteur dans le matériau sans augmentation de la charge. Il se traduit sur la courbe force-déplacement, par un plateau horizontal

(**Figure II.2**). A contrario, si l'essai d'indentation instrumentée est contrôlé en déplacement, le « pop-in » correspond à une chute brutale de la force, pour un déplacement donné [[Mercier 13](#)].



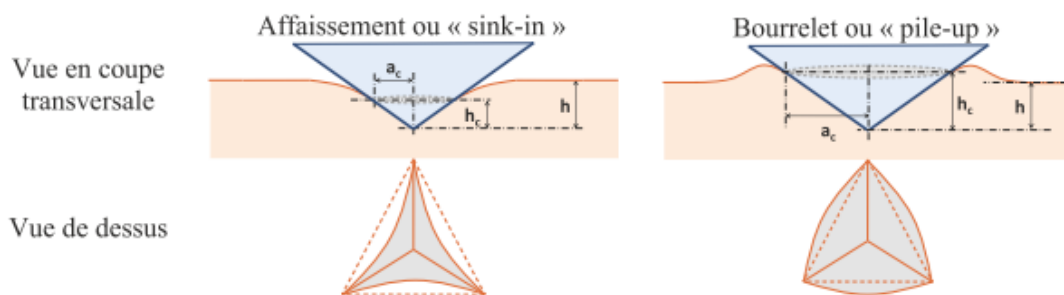
**Figure II.11.** Représentation schématique d'une courbe force-déplacement avec un phénomène de « pop-in » obtenue en indentation instrumentée [[Montagne 11](#)].



Le phénomène de « pop-in » a été observé sur de nombreux matériaux (métaux, céramiques, alliages, intermétalliques, semi-conducteurs...) [Montagne 11]. Dans tous les cas, la déformation du matériau avant le « pop-in » est considérée comme réversible et purement élastique. Ainsi, le « pop-in » marque le début d'une déformation irréversible. Or, les mécanismes à l'origine de ce phénomène sont souvent controversés et de nombreuses hypothèses sont avancées selon le type de matériau et d'échantillon étudié. Certains auteurs proposent des mécanismes de nucléation de dislocations, d'autres la rupture d'un film fragile de surface, ou encore une interaction entre un film et la structure de dislocations sous-jacente.

### 3.2.3. Affaissement « sink-in » et bourrelet « pile-up »

Les formules proposées par Oliver et Pharr correspondent aux cas de l'affaissement ou « sink-in » (Figure II.12), lorsque la profondeur de contact ( $h_c$ ) est inférieure à l'enfoncement ( $h$ ). Dans le cas inverse, l'utilisation des formules d'Oliver et Pharr induit une forte erreur sur l'extraction de la dureté et du module d'Young [Azzarat 11].



**Figure II.11** Représentation schématique du contact entre la surface de l'échantillon et l'indenteur (sink-in et pile-up) [Azzarat 14].

## 4. Conclusion

Nous avons présenté l'indentation instrumentée et les différentes méthodes d'analyse des données expérimentales, la méthode de Doener et Nix, la méthode d'Oliver et Pharr et la méthode de Fild et Swain. Anssi qu'un aperçu sur leurs limites d'utilisations.

Si les techniques d'analyse des données expérimentales d'indentation donnent des résultats acceptables pour des matériaux massifs, leurs applications aux matériaux revêtus en vue de mesurer uniquement les propriétés du film a été que récemment démontrés, pour notre étude expérimentale nous utilisons la méthode d'Oliver et Pharr, pour l'analyse des données de nano indentation.

## 5. Références Chapitre II

- [Arrazat 11] Brice Arrazat, Maitrise de la microstructure de films minces d'or par traitements de surface pour l'optimisation du contact mécanique et ohmique des micro-relais MEMS, Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2011.
- [Barthel 14] Barthel, D. Chicot, J.P. Guin, E. Le Bourhis, G. Mauvoisin, L'indentation : un outil de caractérisation multi-échelle des matériaux, Commission thématique Indentation, SF2M Info, Octobre 2014.
- [Bolshakov 98] A. Bolshakov, G. M. Pharr; Influences of pile-up on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques; Journal of Materials Research 13 (4), 1049-1058 (1998).
- [Bull 00] S.J. Bull, Modelling the hardness response of bulk materials, single and multilayer coatings, Thin Solid Films 398-399, 291-298, 2000.
- [Carretot 91] Carretot H., "Étude du comportement mécanique de dépôts céramiques projetés par plasma pour applications orthopédiques", Thèse de l'école des mines de Saint-Étienne, 5 Septembre 1991.
- [Charmet 02] Jean-Claude Charmet, Documents concernant l'enseignement (Cours, TD, Préceptorats, TP), ESPCI - Laboratoire d'Hydrodynamique et Mécanique Physique, 2002.
- [Cheng 98] D.H. CHENG, W.Y. XU, L.Q. HUA, Z.Y. ZHANG, X.Y. WANG, electrochemical preparation and mechanical properties of amorphous Nickel-SiC composites, Plating and Surface Finishing, volume 2, (1998), pp. 85-93.
- [Chui 90] Chiu C.C., "Determination of the elastic modulus and residual stresses in ceramics using a strain gage", J. Am. Ceram. Soc., pp 1999-2005, 1990.
- [Doener 86] M. F. Doerner, W.D. Nix, A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments, J. Mater. Res. 1 (4), Jul/Aug 1986.
- [Dergal 11] Asma Dergal, Influence de la lumière sur le comportement à l'indentation de verres par l'infra-rouge, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, 2011.
- [Diobet 09] DIOP Mamadou Diobet, Contribution à l'étude mécanique et électrique du contact localisé : Adaptation de la nanoindentation à la micro- insertion, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 2009.
- [Dupeux 05] Michel Dupeux, Aide-mémoire - Science Des Matériaux, IUT • 1 er cycle/Licence • 2 e cycle/Master • Écoles d'ingénieurs, DUNOD, Paris, 2005.
- [Field 93] J.S. Field, M.V. Swain. A simple predictive model for spherical indentation. J.

Mater. Res., Vol. 8 N0.2 Feb 1993.

- [Fischer-Cr 04] Anthony C. Fischer-Cripps, Nanoindentation Second Edition, Originally published by Springer-Verlag, New York, LLC in 2004.
- [Frerichs 53] R.Frerichs, New Optical Glasses with Good Transparency in the Infrared. Optical Society of America, 1953. 43(12): p. 1 153- 1 157.
- [Hertz 96] H. Hertz; on the contact of elastic solids. J Reine Angew Math 92 (1881) 156-171. Translated and reprinted in English. In Hertz's miscellaneous papers. London: Macmillan&Co., 1896 [chapter 5]
- [Jonhson 85] K.L. Jonhson, Contact mechanics, Cambridge University Press, (1985)
- [Kherraf 14] Kherraf Allaoua, Propriétés mécaniques et biomécaniques de dépôts obtenus par projection thermique « Application de l'Emission Acoustique », Thèse de Doctorat, Université de Batna, 2014.
- [Mercier 02] Jean P. Mercier, Gérald Zambelli, Wilfried Kurz, Troisième édition entièrement revue et augmentée, Presses polytechniques et universitaires romandes, CH-1015 Lausanne, Suisse 2002.
- [Mercier 13] David Mercier, Lois de comportement des matériaux utilisés dans les contacts électriques pour application « flip chip », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2013.
- [Meyer 76] B.Meyer, Elemental sulfur. Chemical Reviews, 1976. 76(3): p. 367–388.
- [Montagne 11] Montagne A., “Mécanismes de déformation précédant et accompagnant le phénomène de pop-in lors d'un essai de nanoindentation sur un monocristal d'oxyde de magnésium. ”, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, 2011.
- [Oliver 92] W. C. Oliver, G. M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, J. Mater. Res., Vol. 7, No. 6, Jun 1992.
- [Oliver 04] W.C. Oliver, G. M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation, J. Mater. Res. 19 (2004) 3–20.
- [Ohring 01] M.Ohring, Materials Science of Thin Films. 2 ed. 2001: Academic Press. 704.
- [Oumarou 09] Noura OUMAROU, Caractérisation mécanique de systèmes film- substrat par indentation instrumentée (nanoindentation) en géométrie sphère-plan, Thèse de Doctorat, Ecole National Supérieure des Mines de Nancy, 2009.
- [Richter 00] Richter A. et al., “Nanoindentation of diamond, graphite, and fullerene films.”, Diamond and Related Mater., 2000, 9(2), pp. 170–184.
- [Sneddon 65] I. N. Sneddon, the relation between load and penetration in the axisymmetric

Boussineq

problem for a punch of arbitrary profile; Int. J. Eng. Sci. 3 (1965) 47.

[Zaouli 90]

Zaouli M., "Caractérisation par diffraction X de l'état mécanique et microstructural des couches minces métalliques et céramiques obtenues par PVD et plasma", Thèse de L'ENSAM, Paris le 17 Mai 1990.



## **Chapitre III**

# **Modélisation de la dureté des couches minces, application à la cellule photovoltaïque à base de CIGS**

## 1. Introduction

La dureté des revêtements est très difficile à déterminer avec précision du fait de l'influence du substrat. Cependant, il existe une règle qui doit être assez bien respectée pour mesurer une dureté directement sur une surface, il faut que la profondeur de l'empreinte soit inférieure à un dixième de l'épaisseur du revêtement, ceci afin de minimiser l'influence du substrat. Pour contourner ces problèmes, on peut utiliser des charges faibles (micro dureté et nano dureté) pour limiter la profondeur de pénétration, mais, dans ce cas, l'empreinte peut être masquée par les défauts de surface du revêtement. Ce chapitre est consacré à la présentation des différents modèles de dureté, mono et multi couches, qui prennent en compte l'influence du substrat, ces derniers peuvent être appliqué à la détermination du modèle de Young des différents couches. Nous développons dans ce chapitre la modélisation des couches et multicouches de la cellule photovoltaïque en appliquant le modèle de Rahmoun et Iost.

## 2. Lois de mélange aires

Utilise des modèles analytiques qui prennent en compte l'influence du substrat. Pour présenter les principaux modèles présents dans la littérature nous allons utiliser les notations suivantes :  $H_c$  : dureté composite mesurée,  $H_s$  dureté du substrat,  $H_f$  : dureté du film ou revêtement,  $e$  : épaisseur et  $\delta$  : profondeur de la trace.

La dureté composite pour le revêtement monocouche est donnée par la loi additive suivante [Cheng 98] :

$$H_c = a H_f + b H_s \quad (Eq III.1)$$

$$a + b = 1 \quad (Eq III.2)$$

Avec :  $a = A_f/A_c$ ,  $b = A_s/A_c$   
 $A_c$  : Surface composite.  
 $A_s$  : Surface de substrat.  
 $A_f$  : Surface de film.  
 $H_s$  : Dureté de substrat.  
 $H_f$  : Dureté de film.

### 3. Modèles monocouches

#### 3.1. Modèle de Buckle

Le premier modèle proposé par Buckle, considère un matériau divisé en douze (12) couches d'épaisseur égales à la profondeur de pénétration  $D$ , la couche  $i$ , participe à la dureté de l'ensemble [Buckle 59].

D'après Buckle, la dureté composite,  $H_c$ , est obtenue à partir de la formule :

$$H_c = \frac{\sum_{i=1}^{12} P_i H_i}{\sum_{i=1}^{12} P_i} \quad (\text{Eq III.3})$$

avec  $P_i$  : Poids de la couche  $i$ .

Pour un substrat homogène, à partir de dureté,  $H_s$ , revêtu par un film de dureté,  $H_f$ , et d'épaisseur  $t$ , la dureté composite est donnée par la formule :

$$H_c = a H_f + b H_s \quad (\text{Eq III.4})$$

$a$  et  $b$  sont calculés à partir de l'équation

$$a = \frac{\sum_{i=1}^k P_i}{\sum_{i=1}^{12} P_i} [H_f] \quad (\text{Eq III.5})$$

et

$$b = \frac{\sum_{i=k+1}^{12} P_i}{\sum_{i=1}^{12} P_i} [H_s] \quad (\text{Eq III.6})$$

D'où

$$H_c = \frac{\sum_{i=1}^{12} H_i P_i}{\sum_{i=1}^{12} P_i} \quad (\text{Eq III.7})$$

Avec  $\sum_{i=1}^{12} P_i = 100$



Grâce à ce modèle Buckle justifie la règle du dixième précédemment citée. Le principal handicap de ce modèle est la méthode empirique de détermination des coefficients de pondération.

### 3.2. Modèle de Jonsson et Hogmark

Le modèle de Jönsson et Hogmark [Jönsson 84], est valable aux conditions suivantes :

- La mesure de la dureté composite (film et substrat) sous charges variables en micro dureté.
- La modélisation de la dureté en supposant qu'elle est proportionnelle aux surfaces indentées.
- L'intégration de l'effet d'échelle par une représentation de la dureté en fonction de l'inverse de la diagonale de l'empreinte.

Ce modèle est aussi supposé par la loi des mélanges d'aires selon l'équation (Eq.III.1). La Figure III.1 présenté le modèle géométrique mener sur l'empreinte résultante.

Pour l'empreinte pyramidale (pénétrateur Vickers) .L'aire projetée du film est :

$$S_f = \left(\frac{d}{\sqrt{2}}\right)^2 - \left(\frac{d}{\sqrt{2}} - 2x\right)^2 \quad (\text{Eq III. 8})$$

L'aire projetée du substrat :

$$S_s = \left(\frac{d}{\sqrt{2}} - 2x\right)^2 \quad (\text{Eq III. 9})$$

Avec  $x = e \sin 22^\circ$

L'aire projetée composite est :

$$S_c = \left(\frac{d}{\sqrt{2}}\right)^2 \quad (\text{Eq III. 10})$$

Donc on aura :

$$a = \frac{S_f}{S_c} = \frac{2Ce}{d} - C^2 \left(\frac{e}{d}\right)^2 \quad (\text{Eq III.11})$$

Avec

$d$  : diamètre de l’empreinte.

$e$  : épaisseur du film.

$C$  : est une constante qui dépend de la déformation du film.

Le premier cas (**figure III.2a**) suppose que le film épouse la forme de l’empreinte, la constante  $C$  vaut la valeur de 1 ( $C = 1$ ).

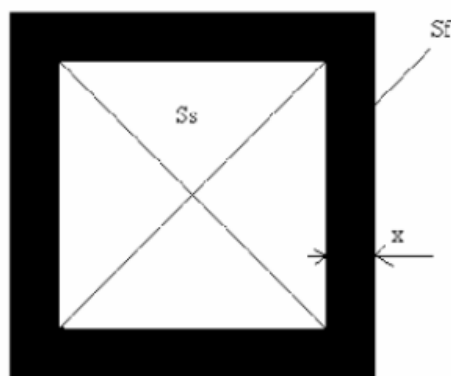
Le deuxième cas (**figure III.2b**) correspond à un film fragile  $C = 0.5$ .

La loi additive devienne :

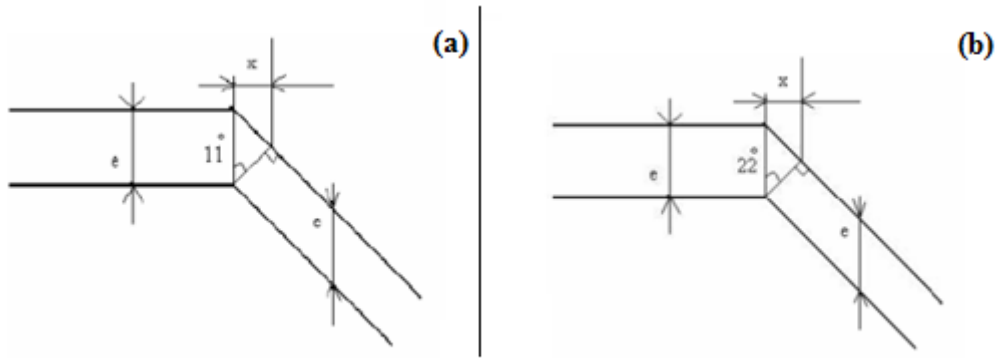
$$H_c = H_s + a(H_f - H_s) \quad (\text{Eq III. 12})$$

En remplaçant l’expression (**Eq.III.11**) dans l’équation (**Eq.III.12**) on aura :

$$H_c = H_s + \left( 2C \frac{e}{d} - \left( \frac{Ce}{d} \right)^2 \right) (H_f - H_s) \quad (\text{Eq III. 13})$$



**Figure III.1.** Modèle géométrique de Jönsson et Hogmark [Jönsson 84].



**Figure III.2 :** a) Rupture du film ( $C=0,5$ ). b) Déformation plastique du film qui épouse la forme de l'empreinte ( $C=1$ ) [Jönsson 84].

- **Amélioration de Thomas et Vingsbo**

Le modèle de Jönsson et Hogmark est amélioré par Thomas et Vingsbo [Vingsbo 86], de la dépendance de la dureté avec la charge par l'intermédiaire de la formule :

$$H_f = H_{0s} + \frac{B_s}{d} + \frac{B_c - B_s}{2Ce - \frac{e^2 C^2}{d}} \quad (\text{Eq III. 14})$$

$H_s$  : Dureté du substrat.

$H_c$  : Dureté du composite.

$B_s$  : Constante dépend du substrat.

$B_c$  : Constante dépend du composite.

$d$  : diamètre de l'empreinte.

- **Amélioration de Chicot et Lesage**

Le modèle est amélioré par Chicot et Lesage [Chicot 94] pour donner :

$$H_c = H_s + \left( 2 \left( \frac{e}{d} \right)^{n+1} - \left( \frac{e}{d} \right)^{2(n+1)} \right) (H_f - H_s) \quad (\text{Eq III. 15})$$

### 3.3. Modèle de Sargent

Sargent [Sargent 86] propose une expression de loi des mélanges similaires à celle de Jönsson et al. S'appuyant, non pas sur des surfaces, mais sur les volumes des zones déformées:

$$H_c = \frac{V_f}{V} H_f + \frac{V_s}{V} H_s \quad (Eq. III. 16)$$

V est le volume compris entre la surface d'un hémisphère ayant pour diamètre la diagonale de l'empreinte et la surface de l'indenteur. Vs et Vf sont les volumes occupés par le film et le substrat.

### 3.4. Modèle de Burnett et Rickerby

Pour le modèle de Burnett et Rickerby [Burnett 87], La modification des tailles des zones de déformation plastique engendrées par l'indenteur Vickers est introduite dans la loi additive par l'intermédiaire d'un facteur  $\chi$  :

$$H_c = \frac{V_f}{V_c} H_f + \chi^3 \frac{V_s}{V_c} H_s \quad Si H_s < H_f \quad (Eq III. 17)$$

$$H_c = \chi^3 \frac{V_f}{V_c} H_f + \frac{V_s}{V_c} H_s \quad Si H_s > H_f \quad (Eq III. 18)$$

$$V_c = V_f + \chi^3 V_s = V_s + \chi^3 V_f \quad (Eq III. 19)$$

Où  $\chi$  est un paramètre empirique représente la variation de volume de la zone plastique en fonction de l'adhérence de l'interface [Lacourcelle 95], donc ; il est de la forme :

$$\chi = \left( \frac{E_f H_s^{-1}}{E_s H_f^{-1}} \right)^q \quad (Eq III. 20)$$

$H_s$  et  $H_f$  sont les duretés caractéristiques du substrat et du film pour une diagonale d'empreinte fixe.

$E_s$  : Module de Young pour substrat.

$E_f$  : Module de Young pour film.

### 3.5. Modèle de Chicot et Lesage

Chicot et Lesage [Chicot 95] considèrent que les zones déformées plastiquement dans le substrat et le revêtement sont modifiées, par rapport à ce qu'elles seraient dans un matériau homogène, et se combinent suivant une loi de couplage en série. La dureté du composite s'écrit comme suit :

$$H_c = a H_f + b H_s \quad (Eq III. 21)$$

$$a + b = 1 \quad (Eq III. 22)$$

Les coefficients pondérateurs, a et b, s'écrivent :

$$a = \frac{1}{2} \left( \frac{V_{ff}}{V_f} + \frac{V_{sf}}{V_s} \right) = \frac{3e}{4} \left( \frac{b_s + b_f}{b_f b_s} \right) \quad (Eq III. 23)$$

$$b = \frac{1}{2} \left( \frac{V_{fs}}{V_f} + \frac{V_{ss}}{V_s} \right) \quad (Eq III. 24)$$

Donc

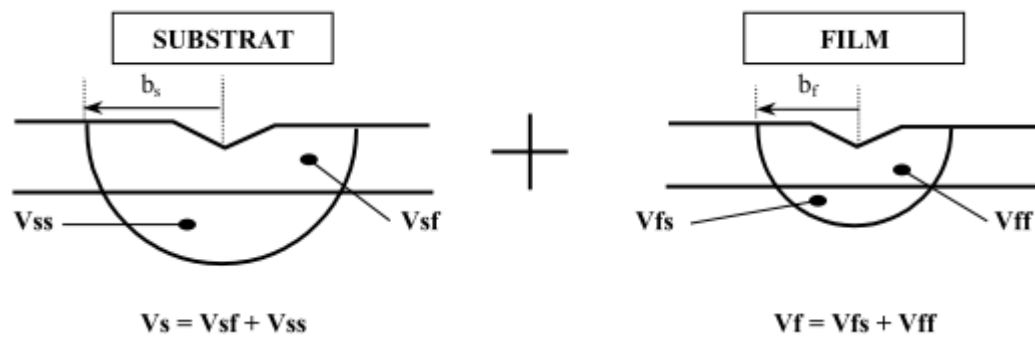
$$H_c = \frac{1}{2} \left( \frac{V_{ff}}{V_f} + \frac{V_{sf}}{V_s} \right) H_f + \frac{1}{2} \left( \frac{V_{fs}}{V_f} + \frac{V_{ss}}{V_s} \right) H_s \quad (Eq III. 25)$$

Avec

$$V_s = V_{sf} + V_{ss} \quad (Eq III. 26)$$

$$V_f = V_{fs} + V_{ff} \quad (Eq III. 27)$$

La **figure III.3** présente une schématisation de l'indentation et de la progression de la zone plastique selon Chicot et Lesage.



**Figure III.3** : Schématisation de l'indentation et de la progression de la zone plastique selon Chicot et Lesage [Chicot 95].

### 3.6. Modèle Korsunsky

Le modèle de Korsunsky [Korsunsky 98] considère :

- le travail de déformation plastique.
- la déformation et rupture de la couche mince

$$H_c = H_s + a(H_f - H_s) \quad (\text{Eq III. 28})$$

avec

$$a = \frac{1}{1 + K_{in}\beta^2} \quad (\text{Eq III. 29})$$

Et  $K_{in}$  une constante expérimentale

### 3.7. Modèle Ichimura

La loi des mélanges est encore utilisée pour ce modèle [Ichimura 00].

$$H_c = H_s + a(H_f - H_s) \quad (\text{Eq III. 30})$$

Avec

$$a = 3 \left( \frac{H_f}{E_f} \right)^{1/2} \frac{t_f}{s} \tan^{1/3} \theta_{in} \quad (Eq III. 31)$$

Où  $\theta_{in}$  est l'angle entre les faces de l'indenteur.

### 3.8. Modèle de Puchi-Cabrera

Dans son modèle Puchi-Cabrera [Puchi-Cabrera 02] a amené des modifications : La **figure III.4** illustre schématiquement une coupe transversale et une vue de dessus de l'indentation d'un substrat revêtu avec un pénétrateur Vickers.,  $d$  distance en diagonale et  $z$  la profondeur du retrait. En raison de considérations symétriques, il est possible se concentrer uniquement sur le côté droit. Ainsi, la surface totale du système sous le pénétrateur,  $A$ , peut être représenté par le triangle  $OAB$ , dont la zone  $T$  est donné par :

$$OAB = \frac{1}{2} OB * AB = \frac{z^2 \tan 73^\circ}{2} \quad (Eq III. 32)$$

$$O'A'B = \frac{1}{2} O'B' * A'B' = \frac{t'_c{}^2}{2 \tan 17^\circ} \quad (Eq III. 33)$$

$$A_s = \frac{1}{2} \left( z^2 \tan 73^\circ - \frac{t'_c{}^2}{\tan 17^\circ} \right) \quad (Eq III. 34)$$

Considérant l'équivalence entre le volume et la fraction de surface, la fraction volumique du «substrat» le matériau sous le pénétrateur,  $X_s$ , est donné par :

$$X_c = \frac{A_s}{A_T} = \frac{z^2 \frac{t'_c{}^2}{\tan 17^\circ \tan 73^\circ}}{z^2} \quad (Eq III. 35)$$

D'où

$$X_c = \frac{t'_c{}^2}{z^2 \tan 17^\circ \tan 73^\circ} = \frac{\alpha}{z^2} \quad (Eq III. 36)$$

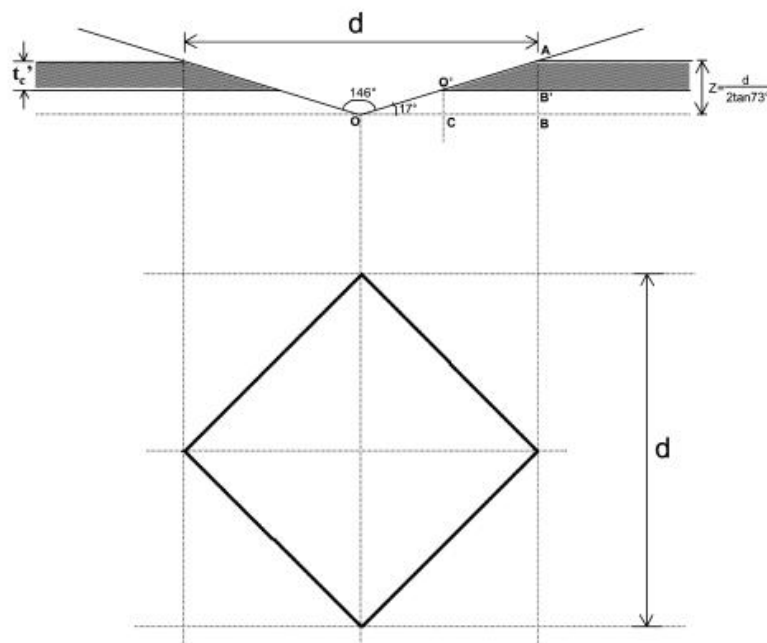
Ainsi, le taux de changement de la fraction «substrat» que l'indenteur pénètre dans le système est donné par :

$$X_s = 1 - \exp(-k'z^n) = 1 - \exp\left[-k't_c^n \left(\frac{z}{t_c}\right)^n\right] \quad (\text{Eq III. 37})$$

$$H = H_s * X_s + H_c * X_c \quad (\text{Eq III. 38})$$

$$H = H_s + (H_c - H_s)\exp(-kZ_R^n) \quad (\text{Eq III. 39})$$

Les constantes k et n représentent des paramètres caractéristiques qui caractérisent le changement de dureté qui passe du revêtement au substrat et constituent donc une caractéristique importante. La **Figure III.4** présente le schéma de la coupe et vue de dessus du processus d'indentation d'un matériau revêtu.



**Figure III.4.** Schéma de la coupe et vue de dessus du processus d'indentation d'un matériau revêtu [Puchi-Cabrera 02].



## 4. Modèles de dureté des multicouches

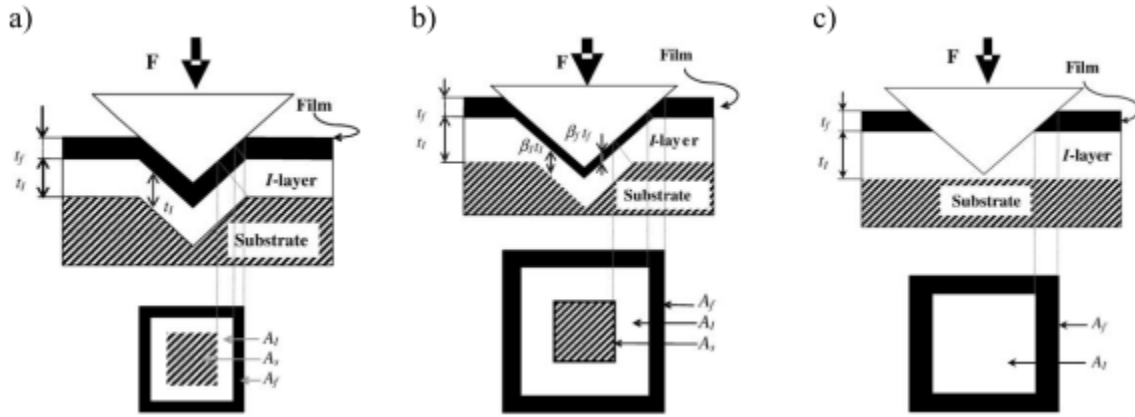
### 4.1. Modèle de Rahmoun et Iost

La dureté mesurée à partir des données expérimentales est complexe à interpréter et l'utilisation de modèles analytiques multicouches est nécessaire. Deux types de modèles analytiques sont répandus utilisant une loi de mélange surfacique ou volumique des duretés. La première catégorie a été initiée par les travaux de Jönsson & Hogmark [Jönsson 84] dédiés à l'indentation Vickers de systèmes bicouches. Une récente évolution de Rahmoun et Iost [Rahmoun 09] permet d'adresser l'indentation Berkovich des systèmes tri-couches. Dans ce modèle, la diminution de l'épaisseur des films minces sous l'indenteur due à l'écoulement plastique ou à leur compression est prise en compte.

Le modèle initial de Jönsson & Hogmark est basé sur une loi de mélange des aires pour un système bicouches. C'est-à-dire que la dureté de chacune des couches influence la dureté mesurée de façon pondérée par rapport à la surface sollicitée (Eq.III.40). Les aires sont calculées de façon géométrique pour deux cas : couche parfaitement ductile (mou/dur) ou formation de fissures (dur/mou). De plus, ce modèle est conçu dans le cas d'indentation Vickers, [Rahmoun 07] ; Récemment, ce modèle a été adapté à l'indentation Berkovich et au système tri-couches [Rahmoun 09].

$$H_{\text{mes}} = \frac{A_f}{A} H_f + \frac{A_i}{A} H_i + \frac{A_s}{A} H_s \quad (\text{Eq III. 40})$$

Cette extension est également l'occasion d'enrichir le modèle avec la prise en compte de la déformation des films minces sous l'indenteur (Figure III.5).



**Figure III.5.** : Représentation schématique de la loi de mélange des aires pour l'extraction de la dureté [Rahmoun 09].

Les aires des couches sollicitées sont calculées à partir des équations (Eq.III.41) à (Eq.III.43) avec  $t_f$  et  $t_i$  les épaisseurs respectives du film supérieur et du film intermédiaire, et  $h$  la profondeur d'indentation.

$$\frac{A_f}{A} = \frac{2C'_2 t_f}{h} - \frac{C'_f t_f}{h} \quad (\text{Eq III. 41})$$

$$\frac{A_i}{A} = \frac{2C'_i t_i}{h} - \left(\frac{C'_i t_i}{h}\right)^2 - 2 \frac{C'_i t_i C'_f t_f}{h^2} \quad (\text{Eq. III. 42})$$

$$\frac{A_s}{A} = 1 - 2 \frac{C'_f t_f + C'_i t_i}{h} + \left(\frac{C'_f t_f + C'_i t_i}{h}\right)^2 \quad (\text{Eq III. 43})$$

Les coefficients  $C'$  sont déterminés géométriquement dans le cas où le matériau se déforme plastiquement ( $C'_1$ ) ou se fissure ( $C'_2$ ). L'angle  $\psi$  est celui de la pointe d'indentation. Le coefficient  $\beta_{R\&I}$  est utilisé pour prendre en compte la déformation plastique (l'écrasement/la diminution de l'épaisseur) du film au cours de l'indentation

$$C'_1 = 1 - \beta_{R\&I} \sin \psi \quad (\text{Eq III. 44})$$

$$C'_2 = 1 - \beta_{R\&I} \sin^2 \psi \quad (\text{Eq III. 45})$$

Les ratios des aires (Eq.III.41) à (Eq.III.43) doivent être comprises entre 0 et 1, de même que les coefficients  $\beta_{R\&I}$ . De plus, la dureté extraite ( $H$ ) de chaque matériau est reliée à la dureté intrinsèque ( $H_0$ ) par l'équation (Eq.III.46) (exemple pour le film mince superficiel) où  $B$  est un coefficient d'ajustement. Comme observé expérimentalement sur les mesures, il est bien connu que lors de l'indentation des matériaux massifs ou en couche mince aux faibles enfoncements des effets d'échelle impliquent une diminution de la dureté mesurée quand l'enfoncement augmente. Ce comportement décrit phénoménologiquement sous la dénomination ISE (« Indent Size Effet ») [Bull 05] peut être pris en compte par cette équation. Cette description permet de prendre compte des effets d'interface et de surface présents dans les films minces [Berasategui 04].

$$H_f = H_{0-f} + \frac{B_f}{h} \quad (Eq III. 46)$$

Il existe une autre modélisation de l'ISE plus répandue dans la littérature, il s'agit de celle de Nix et Gao [Nix 97].

## 4.2. Modèle de Tuck et al

Ce modèle généralise le modèle de Korsunsky et al [Korsunsky 98], qui a développé un modèle basé sur le travail de l'indentation associé à l'énergie de déformation des deux matériaux et leur interface sous l'indentation. Dans le modèle original, le paramètre  $a$  est donné [Roudet 15] :

$$a = \frac{1}{1 + k \left(\frac{h}{t}\right)^2} \quad (Eq III. 47)$$

Par la suite, ce modèle a été généralisé par Tuck et al [Tuck 01], donnant la possibilité  $a$  que l'exposant de la profondeur d'indentation pourrait prendre différentes valeurs autres que le 2. Selon ce modèle généralisé, le coefficient ( $a$ ) est exprimé comme :

$$a = \frac{1}{1 + k_K \left(\frac{h}{t}\right)^{2x}} \quad (\text{Eq III. 48})$$

Où  $K_k$  et  $x$  sont des paramètres d'ajustement.

Cette relation peut être réécrite comme suit pour surmonter la connaissance de l'épaisseur du film,

$$a = \frac{1}{1 + k^* \cdot h^{2x}} \quad (\text{Eq III. 49})$$

Ce qui permet d'introduire l'épaisseur de film dans le coefficient de fixation  $k^*$  avec :

$$k^* = \frac{k_K}{t^{2x}} \quad (\text{Eq III. 50})$$

## 5. Modélisation de la cellule photovoltaïque à base CIGS

Pour la détermination des différentes couches constituant la cellule solaire à base de CIGS, nous utilisons le modèle de Rahmoun et Iost [Rahmoun09] pour la détermination de la dureté des différentes couches déposées pour constituer la cellule photovoltaïque et enfin toute la cellule photovoltaïque, pour cela :

Considérons quatre couches nommées (F, I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub>, I<sub>3</sub>), supportant l'indenteur par les surfaces (A<sub>f</sub>, A<sub>I1</sub>, A<sub>I2</sub>, A<sub>I3</sub>) dans l'ordre des couches.

H<sub>c</sub> : Dureté composite (Total).

H<sub>s</sub> : Dureté du substrat.

H<sub>f</sub> : Dureté du film.

H<sub>I1</sub> : Dureté couche intermédiaire 1.

H<sub>I2</sub> : Dureté couche intermédiaire 2.

H<sub>I3</sub> : Dureté couche intermédiaire 3.

C, C<sub>f</sub>, C<sub>I1</sub>, C<sub>I2</sub>, C<sub>I3</sub> : Constantes suivant l'angle  $\theta$ .

h : Profondeur de pénétrateur total.

h<sub>f</sub> : la partie de l'indenteur supporté par le film

h<sub>I1</sub> : la partie de l'indenteur supporté par la couche intermédiaire 1.

$h_{I2}$  : la partie de l'indenteur supporté par la couche intermédiaire 2.

$h_{I3}$  : la partie de l'indenteur supporté par la couche intermédiaire 3.

$t_f$ : Epaisseur du film

$t_{I1}$  : Epaisseur de la couche intermédiaire 1.

$t_{I2}$  : Epaisseur de la couche intermédiaire 2.

$t_{I3}$  : Epaisseur de la couche intermédiaire 3.

$A_s$  : Surface du Substrat indentée.

$A$  : Surface projetée total indenté.

$$H_c = (A_f/A)H_f + (A_{I1}/A)H_{I1} + (A_{I2}/A)H_{I2} + (A_{I3}/A)H_{I3} \quad (Eq III.51)$$

Avec

$$A_f + A_{I1} + A_{I2} + A_{I3} + A_s = 1 \quad (Eq III.52)$$

Si:

$$h = h_f + h_{I1} + h_{I2} + h_{I3} \quad (Eq III.53)$$

Si,  $A_s = 0$ ,

$$(A_f/A) + (A_{I1}/A) + (A_{I2}/A) + (A_{I3}/A) = 1 \quad (Eq III.54)$$

Par conséquent :

$$h \leq h_f + h_{I1} + h_{I2} + h_{I3} \quad (Eq III.55)$$

$$h \leq C_f t_f + C_{I1} t_{I1} + C_{I2} t_{I2} + C_{I3} t_{I3} \quad (Eq III.56)$$

On aura :

$$\frac{A_f}{A} = 2 \frac{C_f t_f}{h} - \frac{C_f^2 t_f^2}{h^2} \quad (Eq III.57)$$

$$\frac{A_{I1}}{A} = 2 \frac{C_{I1} t_{I1}}{h} - \frac{C_{I1}^2 t_{I1}^2}{h^2} - 2 \frac{C_{I1} t_{I1} C_f t_f}{h^2} \quad (Eq III.58)$$

$$\frac{A_{I2}}{A} = 2 \frac{C_{I2} t_{I2}}{h} \left( 1 - \frac{C_f t_f + C_{I1} t_{I1}}{h} \right) - \frac{C_{I2}^2 t_{I2}^2}{h^2} \quad (\text{Eq III. 59})$$

$$\frac{A_{I3}}{A} = 2 \frac{C_{I3}^2 t_{I3}^2}{h} \left( 1 - \frac{C_f t_f + C_{I1} t_{I1} + C_{I2} t_{I2}}{h} \right) - \frac{C_{I3}^2 t_{I3}^2}{h^2} \quad (\text{Eq III. 60})$$

En appliquant les équations (Eq.III.57) à (Eq.III.60) dans l'équation (Eq.III.51) on obtient :

$$\begin{aligned} H_c = & \left( 2 \frac{C_f t_f}{h} - \frac{C_f^2 t_f^2}{h^2} \right) H_f + \left( 2 \frac{C_{I1} t_{I1}}{h} - \frac{C_{I1}^2 t_{I1}^2}{h^2} - 2 \frac{C_{I1} t_{I1} C_f t_f}{h^2} \right) H_{I1} \\ & + \left( 2 \frac{C_{I2} t_{I2}}{h} \left[ 1 - \frac{C_f t_f + C_{I1} t_{I1}}{h} \right] - \frac{C_{I2}^2 t_{I2}^2}{h^2} \right) H_{I2} \\ & + \left( 2 \frac{C_{I3}^2 t_{I3}^2}{h} \left[ 1 - \frac{C_f t_f + C_{I1} t_{I1} + C_{I2} t_{I2}}{h} \right] - \frac{C_{I3}^2 t_{I3}^2}{h^2} \right) H_{I3} \end{aligned} \quad (\text{Eq III. 61})$$

## **6. Conclusion**

L'étude de la dureté des matériaux est très importante, elle est basée sur leurs méthodes d'essai et permet de mesurer leur résistance mécanique. Ce chapitre permet d'avoir une connaissance objective des différents modèles de dureté (mono et multicouches). La loi des mélanges des aires ou des volumes constituant l'empreinte laissée par l'indenteur reste la base de tous les modèles.

Le modèle multicouche de Rahmoun et Iost adapté à l'indentation Berkovich sera utilisé lors de notre étude expérimentale, il nous permettra de calculer la dureté de chacune des couches constituant la cellule solaire à base de CIGS, Ce même modèle peut être étendu pour la détermination de leurs module de Young.

## 7. Références Chapitre III

- [Berasategui 04] E. G-Berasategui, S.J. Bull, T.F. Page, Mechanical modelling of multilayer optical coatings, *Thin Solid Films* 447–448, 26–32, 2004.
- [Buckle 59] H. Buckle, Progress in micro-indentation hardness testing, *Metallurgical Reviews*, Vol. 4, No. 13.1959.
- [Bull 01] S.J. Bull, Modelling the hardness response of bulk materials, single and multilayer coatings, *Thin Solid Films* 398–399, 291–298, 2001.
- [Burnett 87] P. J. Burnett and D. S. Rickerby, The mechanical properties of wear-resistant coatings i: Modelling of hardness behaviour, *Metallurgical and Protective Coatings, Thin Solid Films*, 148, 41-50, 1987.
- [Cheng 98] D.H. CHENG, W.Y. XU, L.Q. HUA, Z.Y. ZHANG, X.Y. WANG, electrochemical preparation and mechanical properties of amorphous Nickel-SiC composites, *Plating and Surface Finishing*, volume 2, (1998), pp. 85-93.
- [Chicot 94] D. Chicot, J. Lesage, Dureté des matériaux déposés en couches minces, *Matériaux et techniques*, N° 10-11, 1994.
- [Chicot 95] Chicot D. and Lesage J., "Absolute hardness of films and coatings", *Thin Solid Films*, Vol. 254, Issues 1-2, 1 January 1995, 123-130
- [Ichimura 00] H. Ichimura, F.M. Rodriguez, A. Rodrigo, The composite and film hardness of TiN coatings prepared by cathodic arc evaporation, *Surface and Coatings Technology* 127, 138 143, 2000.
- [Jönsson 84] B. Jönsson and S. Hogmark, Hardness Measurements of thin films, *Metallurgical and Protective Coatings, Thin Solid Films*, 114-257-269, 1984.
- [Korsunsky 98] A.M. Korsunsky, M.R. McGurk, S.J. Bull, T.F. Page, On the hardness of coated systems, *Surface and Coatings Technology* 99, 171-183, 1998.
- [Lacourcelle 95] L. Lacourcelle, Nickelage chimique, *Techniques de l'Ingénieur, Traité les Matériaux Métalliques*, M1565, juillet (1995).
- [Nix 97] D. Nix William, Gao Huajian ; *Journal of the Mechanics and Physics of solids*; vol. 46; No. 3; pp. 411-425 (1998).



- [Puchi-Cabrera 02]** E.S. Puchi-Cabrera, A new model for the computation of the composite hardness of coated systems, *Surface and Coatings Technology* 160, 177–186, 2002.
- [Puchi-Cabrera 15]** E.S. Puchi-Cabrera, M.H. Staia, A. Iost, Modeling the composite hardness of multilayer-coated systems, *Thin Solid Films* 578, 53–62, 2015.
- [Rahmoun 07]** Khadidja Rahmoun, Propriétés mécaniques du silicium poreux, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2007
- [Rahmoun 09]** K. Rahmoun, A. Iost, V. Keryvin, G. Guillemot, N.E. Chabane Sari, A multilayer model for describing hardness variations of aged porous silicon low-dielectric-constant thin films, *Thin Solid Films* 518, 213–221, 2009.
- [Roudet 15]** F. Roudet, D. Chicot, X. Decoopman, A. Iost, J. Bürgi, J. Garcia-Molleja, L. Nosei, J. Feugeas, Modeling of very thin aluminum nitride film mechanical properties from nanoindentation measurements, *Thin Solid Films* 594, 129–137, 2015.
- [Sargent 86]** Sargent P.M., *Microindentation Technique in Material Science and Engineering*, ASTM, STP889, Ed. Blau and Lawn, Philadelphia, 1986, 160-174.
- [Tuck 01]** J.R. Tuck, A.M. Korsunsky, D.G. Bhat, S.J. Bull, Indentation hardness evaluation of cathodic arc deposited thin hard coatings, *Surf. Coat. Technol.* 139 (1) (2001) 63–74.
- [Vingsbo 86]** O. Vingsbo, S. Hogmark, B. Jdnsson and A. Ingemarsson, in Blau and Lawn (eds.), *Microindentation Techrlipes irt Materials Science and Engineering*, ASTM STP 889, Chap. 15, Am. Sot. for Testing Metals, Philadelphia, 1986, pp, 257-271.



## **Chapitre IV**

# **Techniques expérimentales & résultats obtenues**

## 1. Introduction

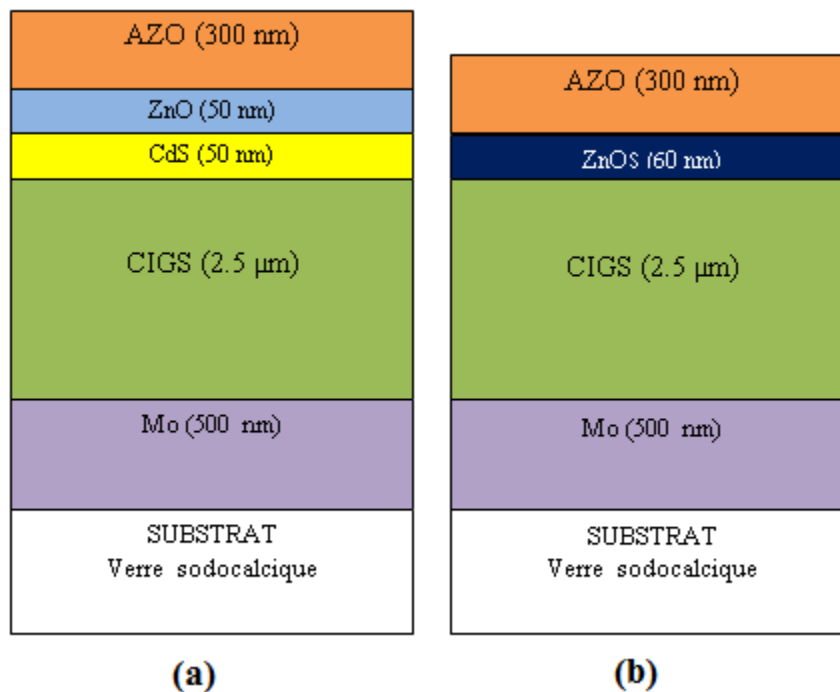
Le chapitre IV est dédié à l'étude expérimentale qui consiste en l'élaboration de la cellule solaire à base de CIGS et l'étude de ses propriétés mécaniques. Les détails de la technique de préparation des échantillons et de l'expérience de nanoindentation sont aussi présentés.

Un procédé de dépôt original pour la couche absorbante sera présenté. Il regroupe les trois principales lignes directrices, à savoir l'utilisation d'une seule cible quaternaire, l'absence de processus basé sur le Sélénium et un budget thermique limité. Afin d'arriver à un processus de dépôt par pulvérisation cathodique uniquement, nous développons une couche tampon d'oxyde de sulfure de zinc pulvérisé à température ambiante (ZnOS) alternative à la couche de sulfure de cadmium (CdS) qui est déposée en utilisant un procédé chimique.

On croit que la tenue mécanique des différentes couches composant une cellule solaire à base de CIGS affecte fortement la longévité de cette cellule. Par conséquent, l'étude des propriétés mécaniques fondamentales des différentes couches composant une cellule solaire CIGS est un besoin réel.

La nanoindentation est une méthode bien connue pour la caractérisation des matériaux, et elle s'intéresse beaucoup au domaine des couches minces. Son principe réside dans la pression d'un indenteur très petit et dur, également appelé indenter, de propriétés mécaniques et de géométrie connues, sur la surface du matériau à caractériser. L'empreinte résultante est utilisée pour déduire les propriétés mécaniques du matériau étudié. Nous avons utilisé cette méthode pour déterminer la valeur de la dureté (H) et du module de Young (E) des différentes couches élémentaires composant la cellule solaire à base de CIGS, à savoir la couche de contact arrière du molybdène (Mo), la couche absorbante (CIGS), la couche tampon de sulfure de cadmium (CdS) et des couches alternatives d'oxyde de sulfure de zinc (ZnOS) et finalement de la couche fenêtre composée des couches transparentes d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO). Chacune des couches est déposée séparément sur un substrat en verre sodocalcique. Nous rapportons les valeurs de la dureté (H) et du module de Young (E) pour chaque matériau, en utilisant les tests d'indentation et un modèle analytique. La couche Mo est restée la plus dure et la plus rigide, avec  $H = 8,7$  GPa et  $E = 185$  GPa, tandis que la couche CIGS a montré de mauvaises propriétés mécaniques  $H = 3$  GPa et  $E = 58$  GPa. D'autre part, la similitude observée dans les propriétés mécaniques des couches

ZnO et ZnOS pourrait être attribuée à la similarité de leurs microstructures. Le même travail a été reproduit sur des structures multicouches en utilisant le modèle analytique de Rahmoun et Iost. La **figure IV.1** représente un schéma explicatif de la structure de la cellule à base de CIGS standard et aussi avec l'incorporation de la couche ZnOS.



**Figure IV.1** (a) cellule à base de CIGS Standard, (b) Cellule à base de CIGS avec ZnOS.

## 2. Elaborations des échantillons

Les travaux d'élaborations des échantillons ont été effectués au sein de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nano technologie (IEMN). Situé à Villeneuve d'Ascq - Lille – France. Dans ce qui suit nous démontrons les techniques de dépôt utilisés et les obstacles rencontrés, avec la collaboration de l'équipe optoélectronique en particulier les travaux de B. Ayachi [Ayachi 16].

## 2.1. Le bâti de dépôt : Alliance Concept CT200

Le bâti de dépôt est un Système à 3 chambres + sas :

- 1 sas de chargement avec porte échantillon polarisable en RF pour décapage de surface
- 1 chambre de transfert comportant 2 postes d'attente
- 3 chambres de dépôt ayant chacune ses spécificités (vide, agencement cibles,...)



**Figure IV.1.** Photographie du bâti de dépôt Alliance Concept CT200 (IEMN).

Une chambre matériaux micro batterie et photovoltaïque (CIGS, LiFePO<sub>4</sub>, ZnO, ITO,...) englobe.

- 4 Cathodes magnétrons planaires de 4 pouces ("sputter down")
- Porte substrat refroidi, satellisé et porte substrat chauffant (800°C), rotatif
- Pompage turbo moléculaire.
- Modes de pulvérisation : DC, DC pulsé et RF
- Gaz : Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Xe

## 2.2. Procédure de nettoyage des substrats

Le substrat utilisé pour la réalisation de nos échantillons est le verre sodocalcique choisi pour son expansion thermique proche de celui de l'absorbeur et son faible coût. Il agit également comme un réservoir de sodium, qui en diffusant du verre vers le CIGS va impacter fortement les performances de la cellule solaire.

Afin d'obtenir une bonne adhérence, un nettoyage du substrat est nécessaire.

### 2.2.1. Nettoyage au piranha

C'est une solution à base d'acide sulfurique qui produit une réaction très exothermique (plus de 100°C). Son nom vient du fait qu'elle attaque rapidement tout ce qui est organique.

La réaction peut s'emballer avec un apport trop grand de composés organiques, provoquant ainsi d'immenses quantités de chaleur et de gaz, et pouvant entraîner une explosion. Elle attaque aussi le GaAs et certains métaux, tel l'aluminium. Elle n'a cependant qu'un très faible effet sur le chrome et sur l'acier inoxydable. Elle peut donc être utilisée pour le nettoyage de photo masques et est compatible avec l'utilisation de pinces en inox pour la manipulation des échantillons.

#### 2.2.1.1. Règles de sécurité et conseils d'utilisation

- Obtenir l'autorisation pour utiliser cette solution et rapporter tout incident relatif à sa manipulation.
- Porter les gants, un tablier et la visière.
- Travailler sous hotte.
- Utiliser la plus petite quantité de solution possible, dans un contenant aux dimensions appropriées (i.e. pas plus grand que nécessaire).
- Utiliser uniquement des contenants de verre et des pinces en inox ou en téflon.
- Ne pas utiliser de pinces en plastique ordinaire.
- Ne pas utiliser cette solution seul dans les salles blanches.
- Préparer la solution à la dernière minute car le peroxyde se décompose en eau au cours de la réaction et dilue la solution. Elle n'est active que quelques heures.

- Toujours verser l'acide dans le peroxyde. Pour une grande quantité de solution, verser lentement l'acide pour ne pas que la solution atteigne son point d'ébullition.
- S'assurer qu'il n'y ait pas de solvants organiques utilisés dans la même hotte, en particulier l'acétone.
- Ne pas conserver cette solution : l'aspirer pour en disposer puis aspirer ensuite abondamment d'eau. Pour une grande quantité, il est préférable d'attendre qu'elle refroidisse.
- Ne pas mélanger cette solution avec un autre produit.

### 2.2.2. Procédés ultrason

Nettoyage avec de l'Acétone (10 min), procédé ultrason avec du Propanol (alcool) (10 min), rinçage à Propanol (alcool). Le terme Propanol est le nom de deux alcools de formule brute  $C_3H_8O$  : propan-1-ol ou n-propanol ou alcool propylique, isomère appelé parfois « propanol »,  $CH_3CH_2CH_2OH$ , numéro CAS 71-23-8. Ce numéro est attribué par le « Chemical Abstracts Service », une division de « l'American Chemical Society » pour désigner une substance chimique.

Le CAS assigne ces numéros à chaque produit chimique qui a été décrit dans la littérature. De plus, CAS maintient et commercialise une base de données de ces substances, le « CAS Registry ». Le but est de faciliter les recherches dans les bases de données, vu que les produits chimiques ont souvent différents noms, presque toutes les bases de données de molécules actuelles permettent une recherche par numéro CAS.

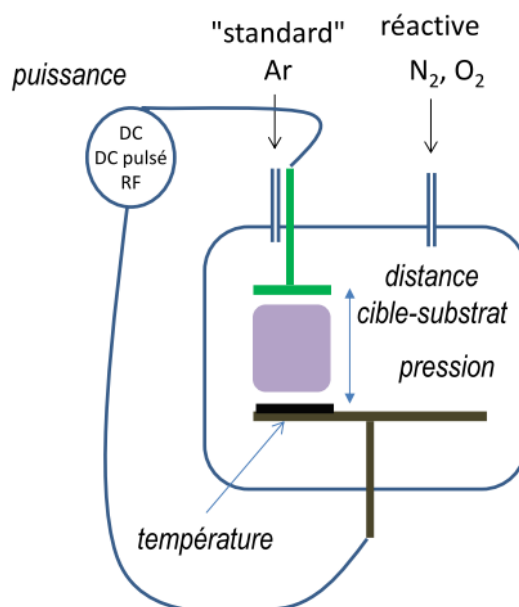
- On terminera avec un séchage par jet d'azote  $N_2$ .

### 2.3. Procédure de dépôt

Avant le processus de dépôt, les substrats en verre sodocalcique de 2 pouces (SLG) ont été nettoyés chimiquement avec de l'acétone, de l'éthanol et de l'eau dés-ionisée dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes à chaque étape et ont ensuite été séchés sous flux de  $N_2$  avant d'être chargés dans la machine de pulvérisation cathodique (Alliance-Concept CT200).

Pour éviter toute contamination de couches minces causées par le gaz résiduel, la chambre de dépôt a d'abord été pompée jusqu'à  $2,93 \times 10^{-4}$  Pa.

Tous les films minces pulvérisés ont été déposés à l'aide d'un flux d'Argon (Ar) de 10 sccm tandis que les pressions de dépôt ont été contrôlées à l'aide d'une vanne papillon.



**Figure IV.2.** Procédés de pulvérisation cathodique utilisée lors du dépôt (**IEMN**).

- **Dépôt de la couche de contact arrière en molybdène (Mo)**

La couche de Mo de 500 nm d'épaisseur a été déposée en utilisant le mode de pulvérisation de magnétron DC.

Deux problèmes ont été identifiés : les plis à l'interface molybdène / substrat et le pliage du substrat une fois recuit.

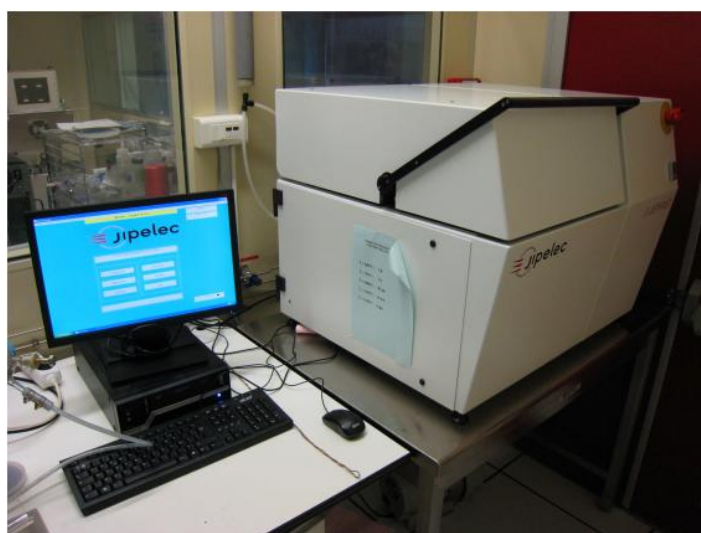
On a découvert que les plis à l'interface provenaient du bombardement de particules de la surface du substrat de verre pendant la gravure au plasma d'argon (nettoyage supplémentaire du substrat avant le dépôt de molybdène) ou pendant la première étape du dépôt de film mince de molybdène. Par conséquent, cette question a été simplement surmontée à la fois en évitant l'utilisation de l'étape de gravure par plasma et en utilisant un faible pouvoir de pulvérisation pour le dépôt des premiers 20-30 nm du film mince de molybdène (comme couche de protection).



La solution a été l'étude de l'incorporation forcée de l'oxygène dans la couche de molybdène pulvérisé en utilisant un processus réactif.

- **Dépôt de la couche absorbante CIGS**

La couche CIGS de 2,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur a été soumise à une pulvérisation DC-pulsée sans chauffage intentionnel à partir d'une seule cible quaternaire CIGS, Après le dépôt du film, un procédé de recuit de recristallisation a été porté à la pression atmosphérique, sous atmosphère de  $\text{N}_2$  à environ 550 ° C, en utilisant un four RTA (**Figure IV.3**) (Rapid Thermal Recolement) (JetFirstJIPELEC 200).



**Figure IV.3.** Four RTA JIPELEC, réservation sur GRR de 100 à 1100°C recuit sous vide,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2/\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar (**IEMN**).

- **La Cible unique de quaternaire CIGS**

La composition de la cible est adaptée en fonction du taux d'incorporation des espèces et, dans le cas présent, d'une légère non stœchiométrie du matériau pour les propriétés PV.

En chimie la **stœchiométrie**, est un calcul qui permet d'analyser les quantités de réactifs et de produits qui sont en jeu au cours d'une réaction chimique. C'est aussi la proportion des éléments dans une formule chimique.

Il est donc intéressant de noter que toutes les couches minces CIGS qui seront présentées ci-après ont été préparées à partir d'une seule cible quaternaire CIGS non stoechiométrique dont la composition a été légèrement enrichie en Se et légèrement appauvrie en Cu, par rapport à la composition stoechiométrique, afin qu'une composition de film adéquate soit obtenue une fois recuite. Cette composition adéquate a été ciblée pour donner :  $\text{Cu} / (\text{In} + \text{Ga}) \approx 0,9$ ,  $\text{Ga} / (\text{In} + \text{Ga}) \approx 0,3$  et  $\text{Se} / (\text{Cu} + \text{In} + \text{Ga}) \approx 1.1$ .

- **Dépôt de la couche tampon standard CdS**

La couche de CdS de 50 nm d'épaisseur a été déposée en utilisant un procédé dépôt en bain chimique, un rinçage immédiat dans de l'eau désionisée après le dépôt de CdS s'est avéré nécessaire afin d'éliminer les particules de CdS détachées de la surface.

Attention, changer la température des solutions de mélange et/ou le temps d'immersion du substrat pourrait entraîner des conséquences dramatiques.

Par exemple, mélanger les deux solutions à température ambiante et ensuite chauffer conduit à l'apparition d'un film très épais ressemblant à du coton (quelques mm) sur le substrat tant que celui-ci est conservé plus longtemps dans le bain. On a constaté que ce film ressemblant à du coton disparaissait une fois que le substrat était retiré du bain ; cependant, aucun film de CdS n'est resté sur le substrat (seuls des déchets de type fibreux ont été observés sur la surface).

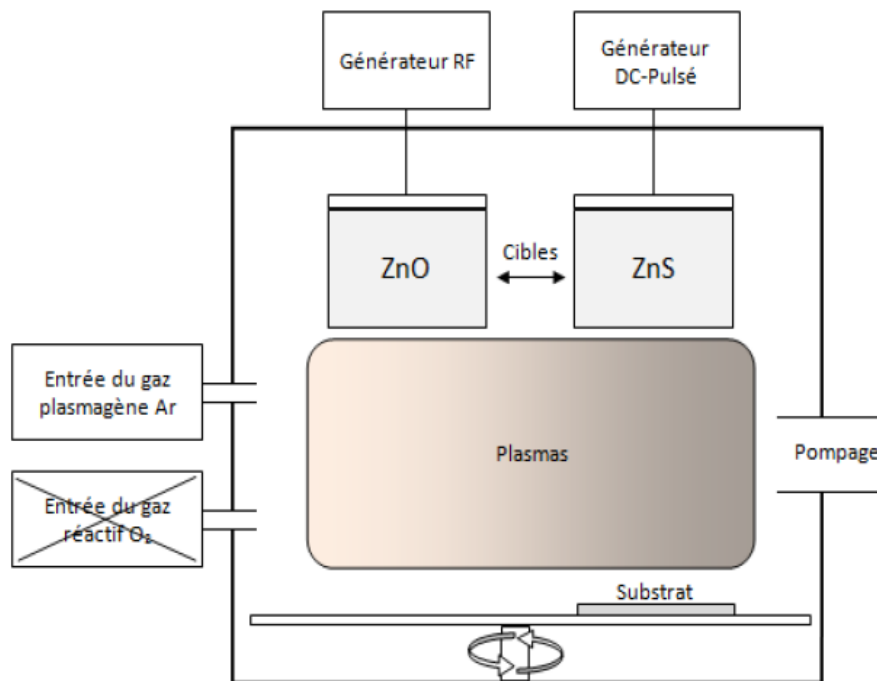
La couverture uniforme CdS de la surface CIGS est connue d'être indispensable pour les cellules solaires à haute efficacité en raison de son rôle de couche de protection contre les particules pulvérisées de haute énergie

Une épaisseur de couche de CdS de 50 nm a été atteinte en ajustant le temps de dépôt. Une couverture optimale a été atteinte à 80 ° C, tandis qu'une augmentation supplémentaire de la température (90 ° C) n'a pratiquement pas eu d'effet sur l'évolution du taux de dépôt le long du processus de dépôt. Ceci est connu comme une caractéristique du processus CBD au cours de laquelle la couche en croissance peut passer par trois phases :

- incubation ou période de latence,
- phase de croissance élevée (réaction hétérogène)
- phase de saturation (réaction homogène).

- **Dépôt de la couche tampon alternative de ZnOS**

La couche de  $ZnS_xO_{1-x}$ , de 60 nm a été déposée à température ambiante, Puisque l'utilisation du processus de dépôt à haute température ne répond pas aux exigences de traitement en ligne simple, d'une part, et d'autre part, pourrait avoir un effet néfaste sur la cellule solaire CIGS, en utilisant une co-pulvérisation cathodique à partir de deux cibles : ZnO et ZnS comme démontré sur la **figure IV.4**.



**Figure IV.4.** Procédés de dépôt pour la couche ZnOS

Une technique originale a été développée pour la réalisation d'un matériau à composition variable  $ZnS_xO_{1-x}$ . Deux cibles, ZnO et ZnS, ont alternativement été pulvérisées en utilisant une rotation continue du porte-substrat.

En fonction de la puissance appliquée et du cycle de service DC pulsé pour chaque cible, il a été possible de déposer des films de  $ZnS_xO_{1-x}$  de 60 nm d'épaisseur dans lesquels la composition,  $x$ , peut être réglée entre 0 et 1.

Nous avons réussi à réaliser deux compositions de  $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ .

- La première est riche en oxygène ( $0 \leq x \leq 0.21$ ) conduisant logiquement à une solubilité complète du soufre dans la matrice ZnO, ce qui engendre la formation d'une solution solide. Sa structure est de nature polycristalline Wurtzite Hexagonal.
- La seconde est riche en soufre ( $0.76 \leq x \leq 1$ ) indiquant une qualité cristalline limitée avec une surface granuleuse.

La composition intermédiaire ( $0.31 \leq x \leq 0.66$ ) est très difficile à réaliser en raison de la limite de solubilité d'un des éléments dans l'autre matrice (S dans  $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$  riche en oxygène, ou bien O dans  $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$  riche en soufre). La pulvérisation est un processus thermodynamique non équilibré.

Pour nos échantillons nous avons opté pour l'utilisation de la première combinaison riche en oxygène.

- **Dépôt de la couche fenêtre ZnO/AZO**

Les couches de ZnO et AZO de 50 nm et 300 nm ont été soumises à une pulvérisation radioélectrique à partir de cible ZnO et 3% en poids de cible ZnO dopée par  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivement.

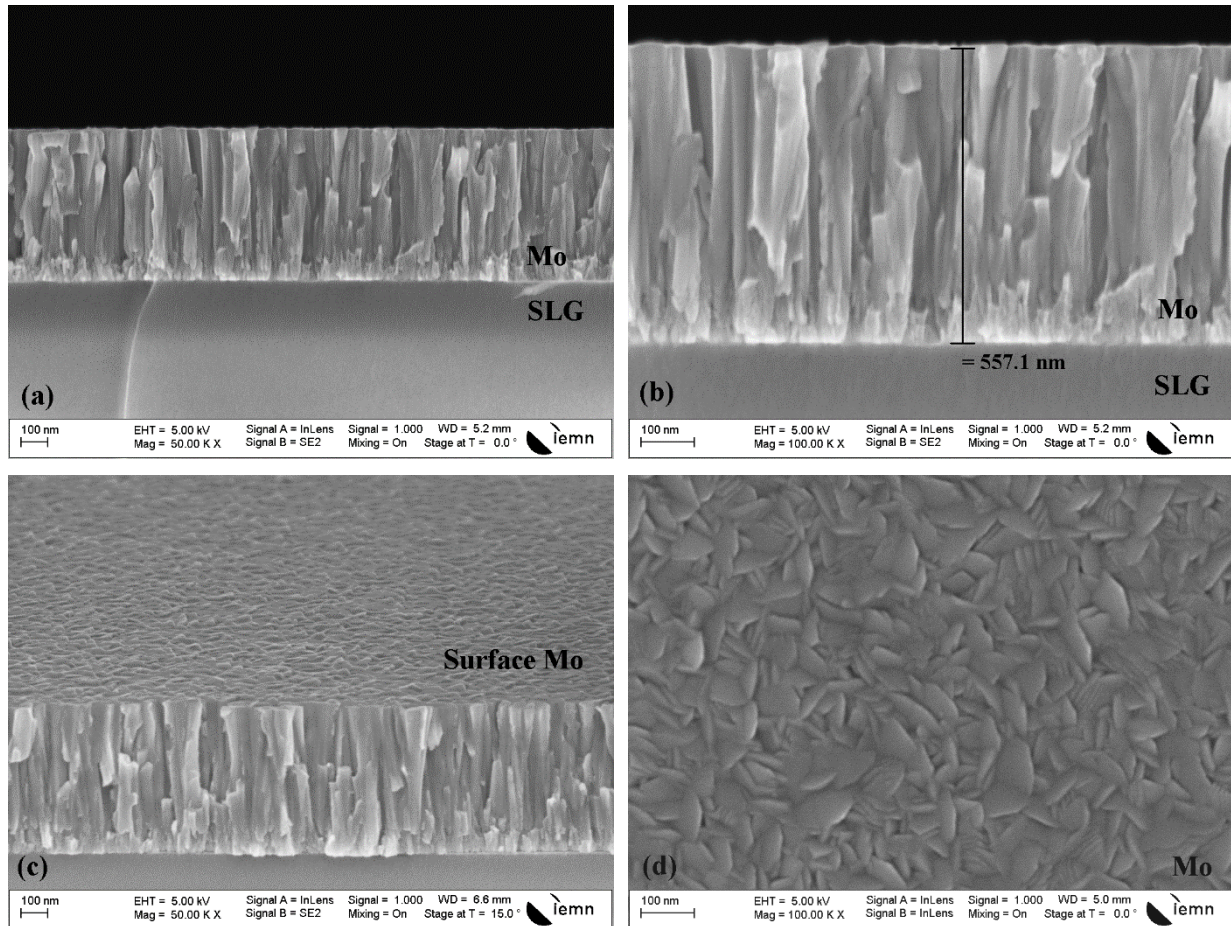
Pour une optimisation supplémentaire de la qualité du film mince AZO, la pression de pulvérisation de  $4,5 \cdot 10^{-3}$  mbar correspondant à la résistivité inférieure obtenue à faible pression de pulvérisation sera utilisée comme référence même si une résistivité inférieure a été obtenue à une pression de pulvérisation plus élevée, à noter qu'on procède à un recuit rapide de 10 min.

### 3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie et la section transversale des couches minces déposées ont été observées à l'aide du microscope électronique à la microscopie FEG (Field Emission Gun) (SEM, Zeiss Ultra 55). L'épaisseur de chacune des couches a aussi été déduite.

### 3.1. MEB échantillons Monocouches

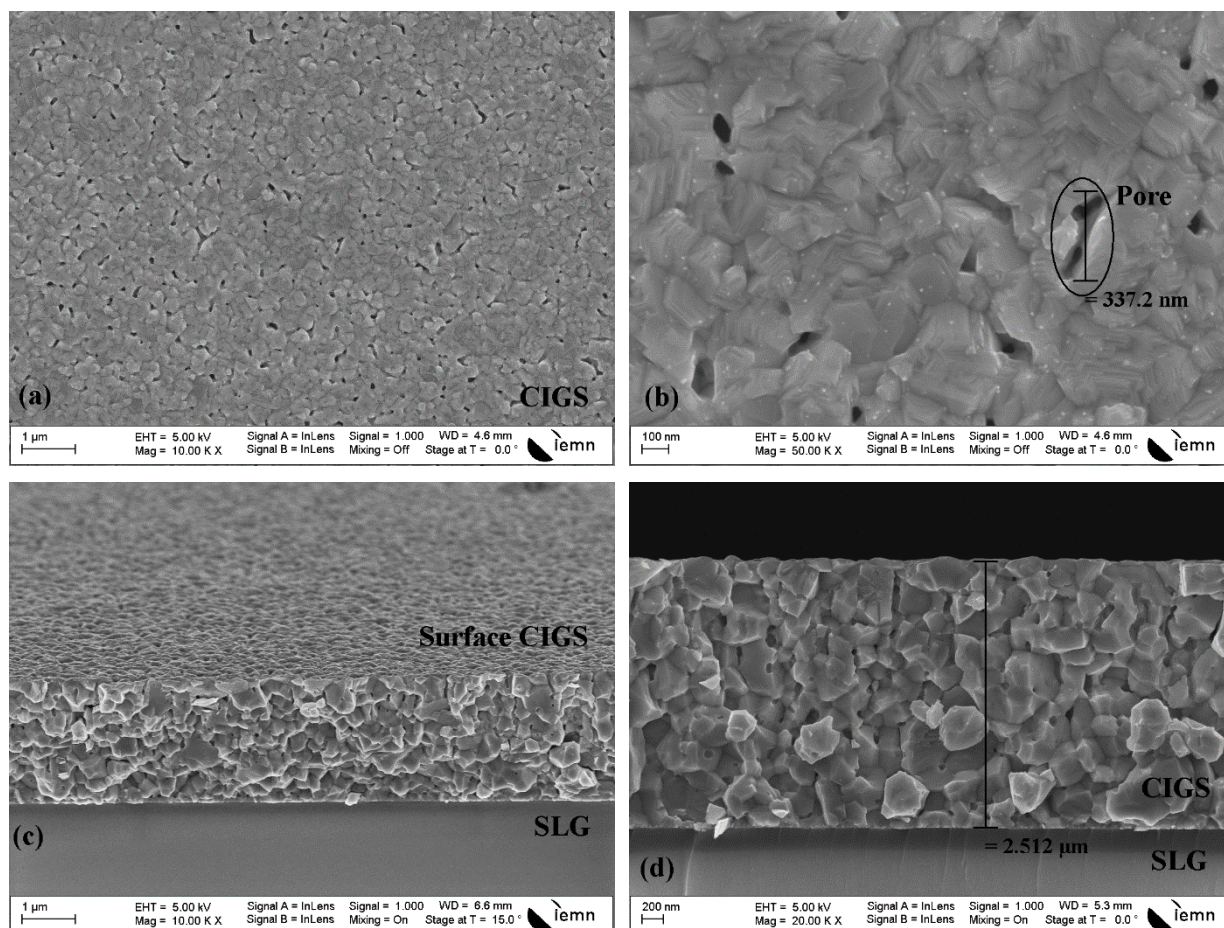
#### 3.1.1. Mo/SLG



**Figure. IV.5.** Images MEB de la morphologie de surface, et la vue en coupe transversale de la couche Mo/SLG

Les images MEB en coupe transversale correspondantes à la couche de molybdène (**figure IV.5**) déposé par pulvérisation cathodique réactive, montre bien la structure colonnaire. L'épaisseur de 500 nm peut facilement être mesurée.

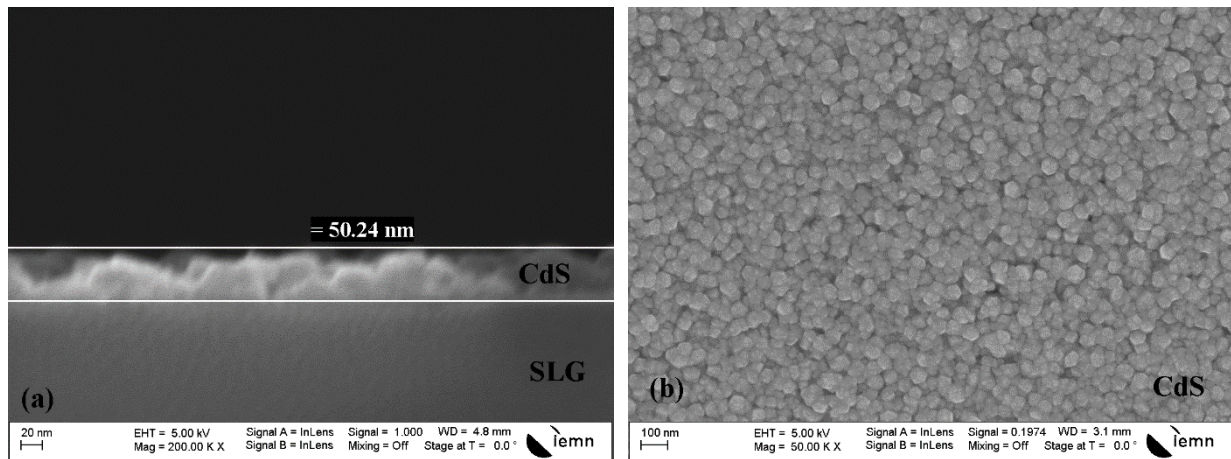
## 3.1.2. CIGS/SLG



**Figure. IV.6.** Images MEB de la morphologie de surface, et la vue en coupe transversale de la couche CIGS/SLG

La morphologie de la couche absorbante de CIGS (**Figure IV.6**) est partiellement compacte avec une présence de grains de forme arrondie de façon dispersé, le premier responsable de la taille des grains est bien évidemment le recuit, la taille des grains est proportionnelle à l'augmentation de la température de recuit. On remarque aussi que la structure de cette couche présente quelques pores bien réels qui ne sont pas un déplacement de grains au niveau de la surface.

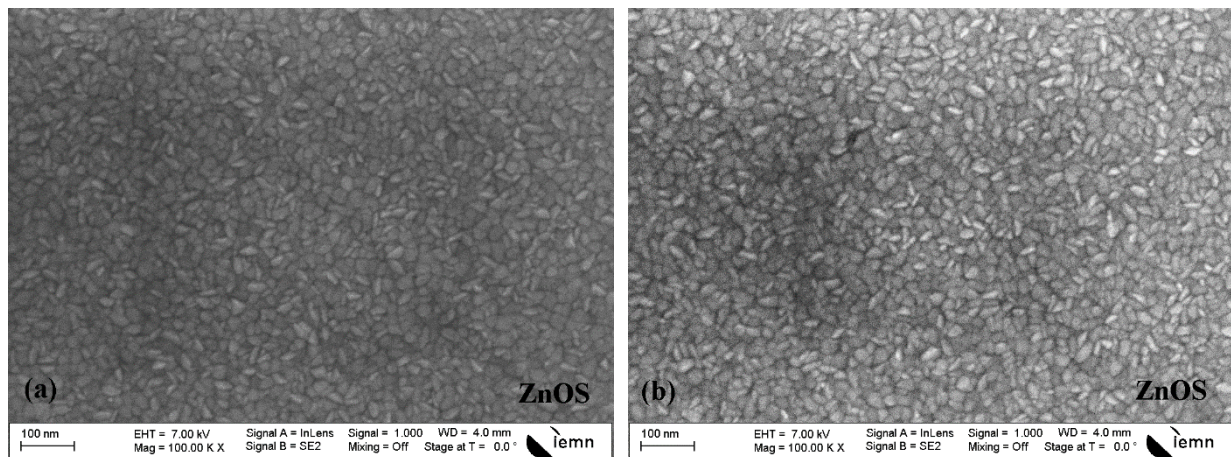
## 3.1.3. CdS/SLG



**Figure. IV.7.** Images MEB de la morphologie de surface, et la vue en coupe transversale de la couche CdS/SLG

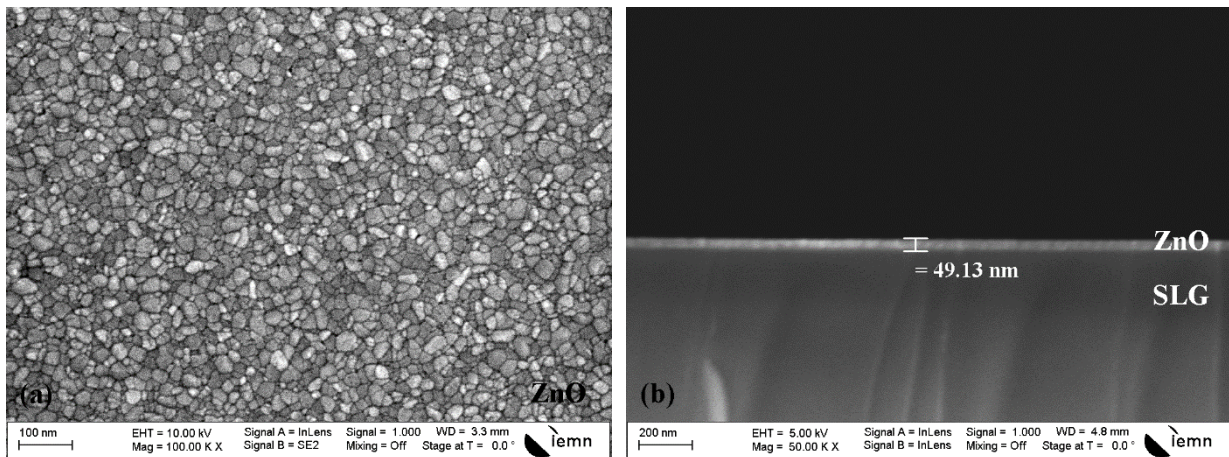
La morphologie du film est dense formée de granulés en surface. Ces granulés peuvent être des groupements CdS faiblement liés. Il est important de noter que pour atteindre une épaisseur aux alentours de (50nm) faut accorder de temps aux dépôts.

## 3.1.4. ZnOS/SLG



**Figure. IV.8.** Images MEB de la morphologie de surface de la couche ZnOS/SLG.

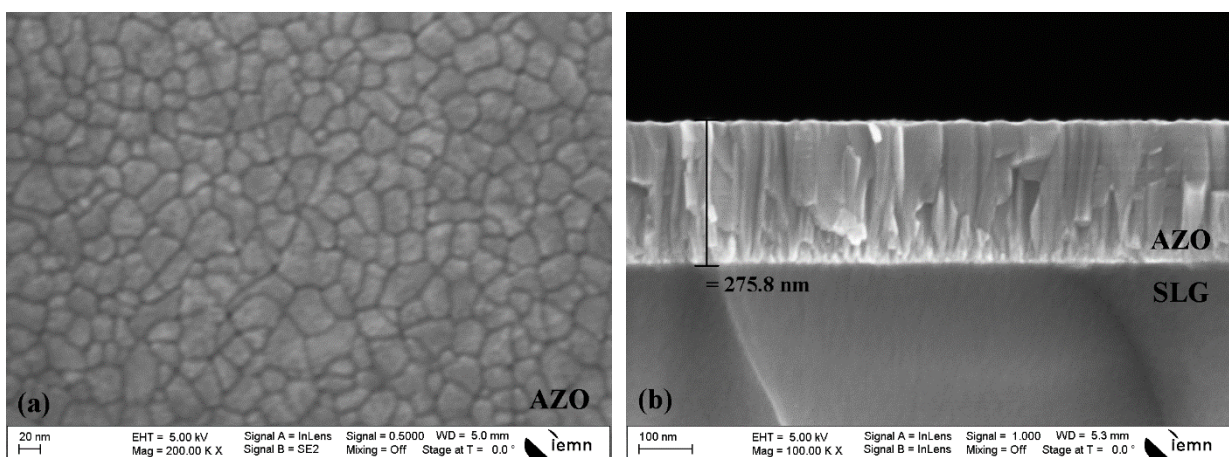
### 3.1.5. ZnO/SLG



**Figure. IV.9.** Images MEB de la morphologie de surface, et la vue en coupe transversale de la couche ZnO/SLG

La **figure IV.8** et **IV.9** Montrent que les couches ZnO et ZnOS ont une morphologie granulaire dont les grains sont très petits et nanométriques.

### 3.1.6. AZO/SLG



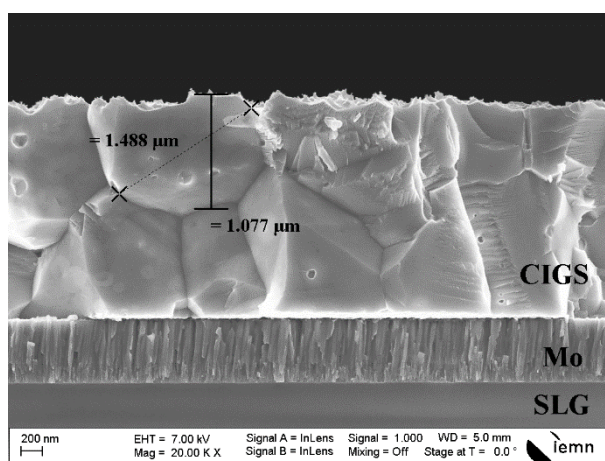
**Figure. IV.10.** Images MEB de la morphologie de surface, et la vue en coupe transversale de la couche AZO/SLG.



La **figure IV.10** montre les images MEB en coupe transversale de la couche AZO déposé et recuit. Comme on peut le voir sur la **figure IV.10 (a)**, le film mince déposé présente une microstructure colonnaire / fibreuse claire, qui est en bonne cohérence avec le modèle de Thornton [Thornton 74].

## 3.2. Echantillons multicouches

### 3.2.2. CIGS/Mo/SLG



**Figure. IV.11.** Images MEB de la vue en coupe transversale de la couche CIGS/Mo/SLG

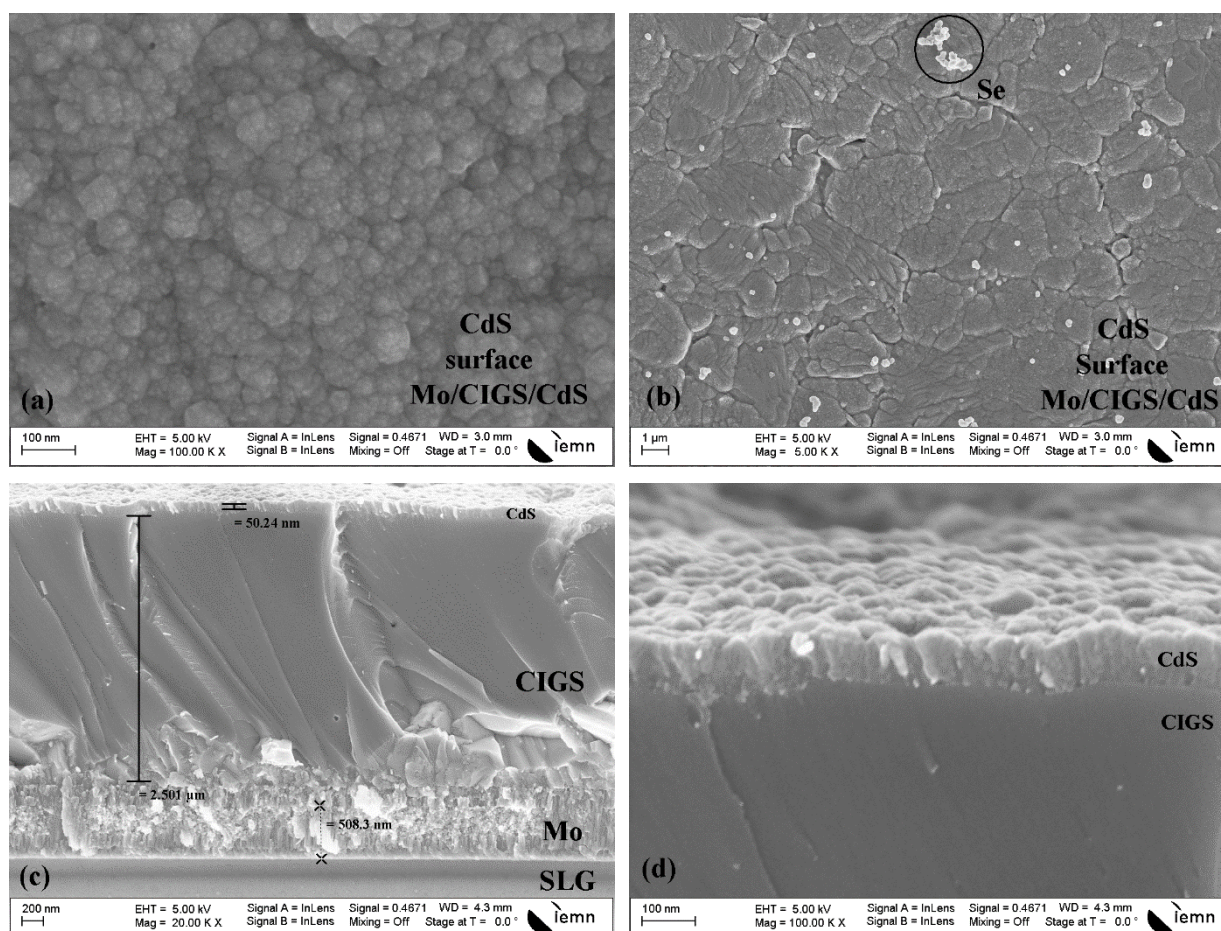
Après le post-recuit, le processus de coalescence et les gros grains sont observés. Les propriétés microstructurales des films minces résultantes sont alors similaires à celles obtenues en utilisant les techniques habituelles de co-évaporation ou de pulvérisation, granulométrie supérieure à 2 micromètres et bonne adhérence au contact arrière Mo, comme on peut le voir sur la figure **IV.11**.

De plus, de petits trous dans le volume du film mince sont observés. On pense que cela provient de la relaxation de la contrainte de traction résultant de l'arrangement et du retrait du matériau désordonné.

### 3.2.3. CdS/CIGS/Mo/SLG

Un point très intéressant à souligner est le changement observé dans l'épaisseur du film mince de CBD-CdS en cas de dépôt sur un substrat recouvert de CIGS. En utilisant une

recette supposée donner une couche de CdS de 50 nm d'épaisseur (déjà prouvée sur substrat de verre), une épaisseur de presque 90 nm a été mesurée sur substrat CIGS. Cependant, en ajustant le temps de dépôt, une couche de CBD-CdS de  $50 (\pm 5)$  nm d'épaisseur a été déposée avec succès sur un substrat recouvert de CIGS, comme on peut le voir sur la **figure IV.12**. D'autre part, les images MEB en coupe transversale de couches minces de CdS déposées sur des substrats recouverts de verre et de CIGS ont révélé l'excellente couverture de surface.

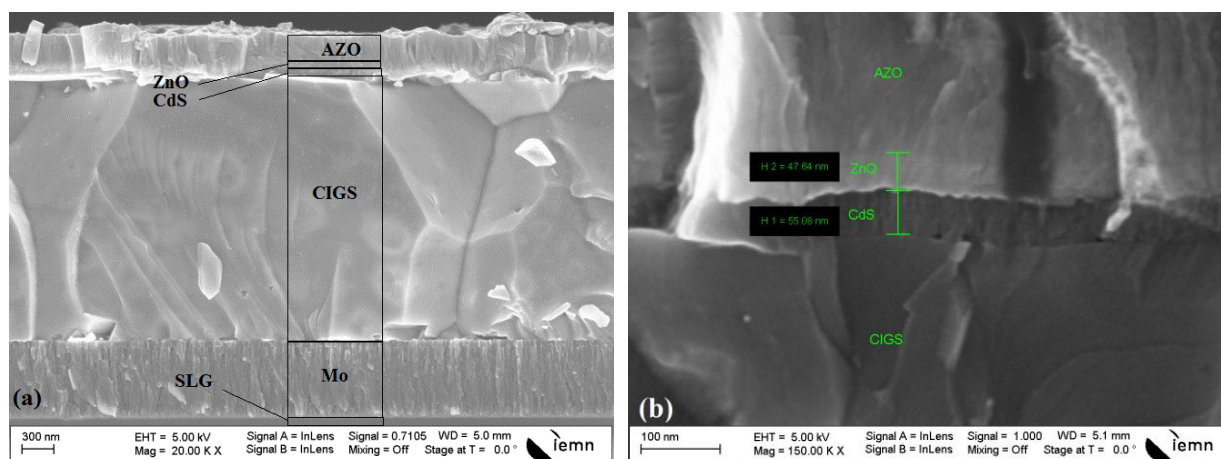


**Figure. IV.12.** Images MEB de la morphologie de surface, et la vue en coupe transversale de la couche CdS/CIGS/Mo/SLG

les images en coupe transversale MEB ont été prises à différents grossissements soit pour plus de précision ou en raison de l'épaisseur de film très faible et donc la difficulté que nous avons rencontrés pour obtenir un balayage MEB clair et non déformé à fort grossissement.

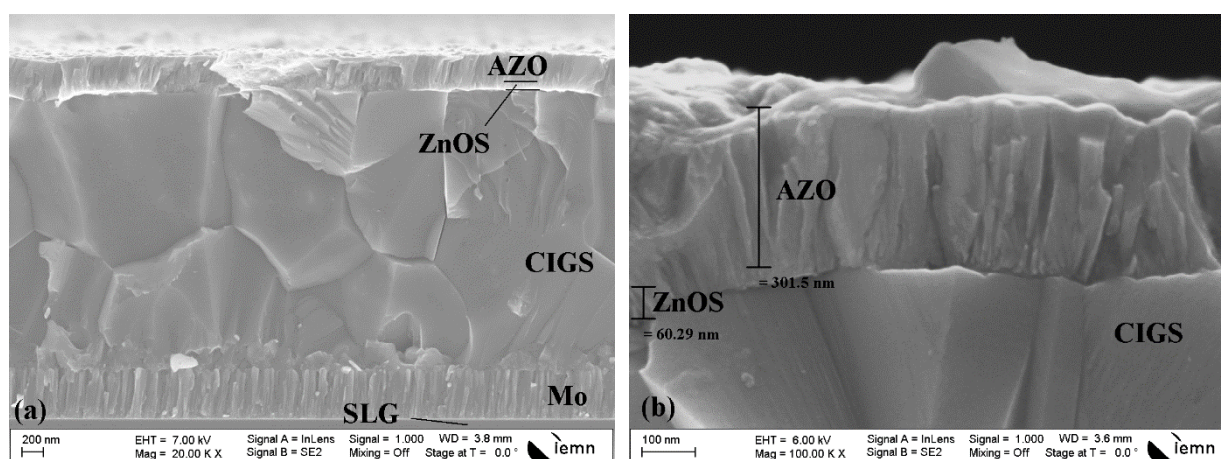
### 3.2.4. MEB de la cellule CIGS complète

#### 3.2.4.1. Cellule CIGS standard (AZO/ZnO/CdS/CIGS/Mo/SLG)



**Figure. IV.13.** Images MEB de la vue en coupe transversale de la cellule CIGS standard (AZO/ZnO/CdS/CIGS/Mo/SLG).

#### 3.2.4.2. Cellule CIGS avec ZnOS comme couche tampon (AZO/ZnOS/CIGS/Mo/SLG)

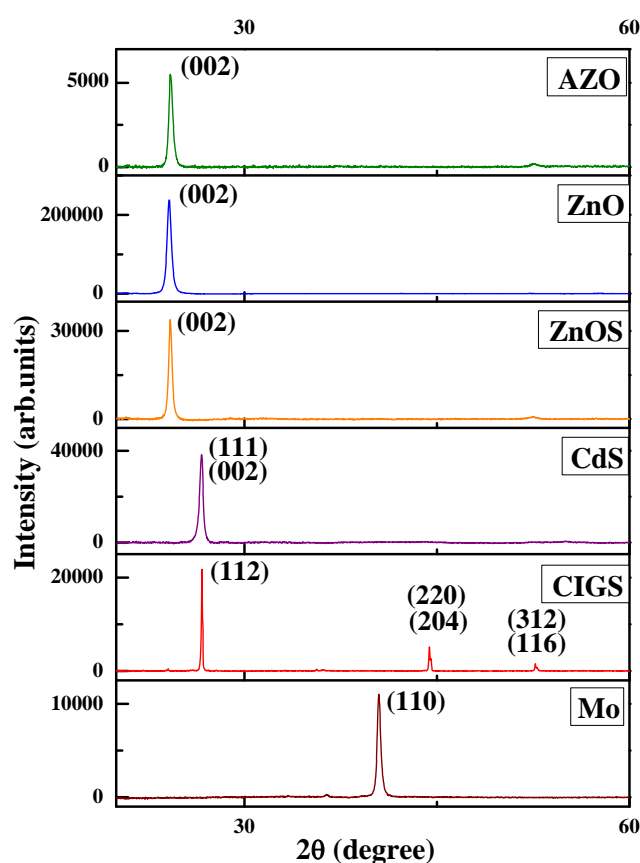


**Figure. IV.14.** Images MEB de la vue en coupe transversale de la cellule CIGS avec ZnOS comme couche tampon (AZO/ZnO/CdS/CIGS/Mo/SLG).

#### 4. Cristallographie aux rayons X (DRX)

La structure cristalline des couches minces déposées a été analysée avec un équipement de diffraction des rayons X (XRD) (Rigaku SMARTLAB) en mode Bragg-Brentano avec un rayonnement Cu-K $\alpha$ .

##### 4.1. DRX de chacune des couches constituant la cellule

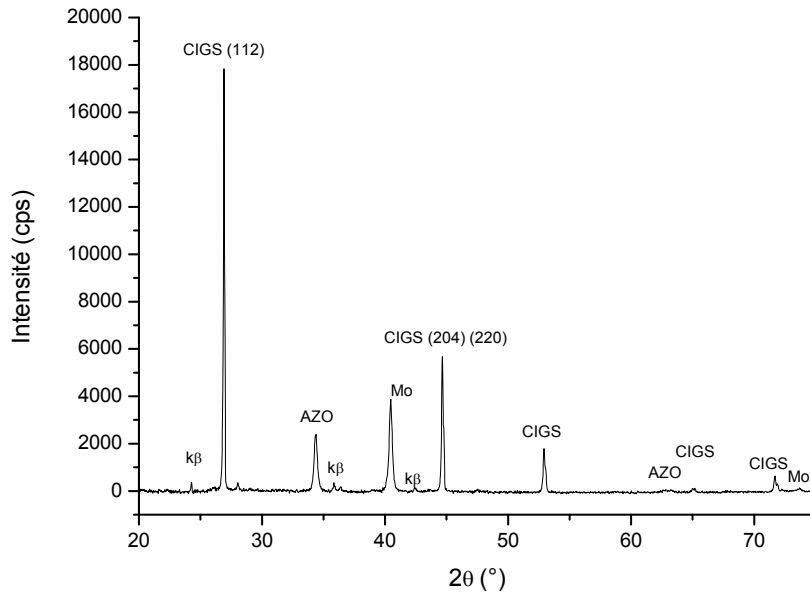


**Figure IV.15.** Modèles DRX des couches (Mo, CIGS, CdS, ZnOS, ZnO et AZO).

Des analyses DRX ont été effectuées afin de vérifier la structure cristalline et l'orientation, ainsi que les phases composées, pour chaque film mince. Tous les films minces ont été considérés comme une phase unique hautement orientée, comme le montre la **figure IV.15**. L'orientation préférée observée a été attribuée à la fois à la technique de pulvérisation

cathodique et à l'énergie des plans. La structure cristallographique et l'orientation de chaque film mince sont résumées dans le **tableau IV.1**.

## 4.2. DRX de la cellule CIGS complète



**Figure IV.16.** Modèles DRX de la cellule CIGS.

<i>Layer</i>	<i>Crystallographic</i>	<i>Preferred</i>
<i>Material</i>	<i>Structure</i>	<i>orientation</i>
<b>Mo</b>	Cubic	(110)
<b>CIGS</b>	Chalcopyrite (tetragonal)	(112)
<b>CdS</b>	Cubic	(111)
	Wurtzite	(002)
<b>ZnOS</b>	Wurtzite	(002)
<b>ZnO</b>	Wurtzite	(002)
<b>AZO</b>	Wurtzite	(002)

**Tableau IV.1** Structure cristallographique et orientation préférée des couches (Mo, CIGS, CdS, ZnOS, ZnO et AZO).

DRX Mo : les analyses par DRX, présentées à la **figure IV.16**, révèlent une diminution de l'intensité du pic (110) avec un déplacement vers des angles de diffraction inférieurs lorsque le flux d'oxygène augmente. De plus, aucune phase cristalline d'oxyde telle que MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> et Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> n'a été observée ; cependant, cela ne signifie pas qu'ils sont complètement absents puisqu'ils pourraient exister dans un état amorphe.

DRX CIGS : des analyses DRX ont montré que, indépendamment de l'épaisseur de bicouche utilisée, de la température et du temps de recuit, une structure de chalcopyrite unique fortement orientée (112) est obtenue pour tous les échantillons. De plus, une légère amélioration progressive de la cristallinité à mesure que le temps de recuit augmente peut être déduite. Enfin, une cristallinité légèrement meilleure a été observée dans le cas d'un recuit à une température plus élevée.

De plus, l'origine de l'orientation préférée (112) soit en raison de l'énergie planaire basse (112) de la structure de chalcopyrite pauvre en Cu comparée à celle de (110) [Jaffe. 01], ou à l'effet de la densité de surface du molybdène [Tibia 12] [Yoon. 14].

En outre, il est intéressant de noter, qu'aucun pic supplémentaire correspondant à des phases métalliques ou d'autres composés, tels que : In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Cu<sub>11</sub>In<sub>9</sub>, Cu<sub>9</sub>Ga<sub>4</sub>, CuInSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, n'a été détecté. Cependant, sachant que les pics XRD caractéristiques de la phase chalcopyrite CIGS et ceux de la phase secondaire Cu<sub>2</sub>Se ont quasiment la même position, on ne peut pas confirmer l'absence de cette phase secondaire en analysant simplement les spectres XRD. Pour lever cette ambiguïté, la mesure Raman semble être utile, le spectre Raman, le film mince recuit montre un pic intense et net à 175 cm<sup>-1</sup> lié au mode vibrationnel A<sub>1</sub>, et un pic faible et large à 217 cm<sup>-1</sup> qui correspond au B<sub>2</sub> / E modes vibratoires. Les deux sont des caractéristiques de la structure de la chalcopyrite [Ayachi 16].

L'effet de la densité de molybdène ainsi que la configuration de recuit sur l'orientation cristalline du film mince CIGS. D'une part, une orientation améliorée (220) est réalisable pour une densité de molybdène inférieure. La configuration de recuit a un fort impact en favorisant une orientation ou une autre.

DRX CdS : l'analyse DRX de notre film mince de CdS déposé révèle une forte orientation préférentielle le long de la structure hexagonale (002) ou de la structure cubique (111), confirmant la nature polycristalline du film minces.

De plus, ni les autres pics de diffraction caractéristiques de la phase CdS ni ceux caractéristiques des autres phases, tels que les oxydes de cadmium, n'ont été détectés ; cependant, la non-détection des pics de diffraction correspondant aux phases d'oxyde de cadmium n'exclut pas leur présence puisqu'ils pourraient exister à l'état amorphe.

De la littérature, des résultats similaires ont déjà été obtenus par T.L. Chu et al [Chu 92]. Ils ont attribué l'orientation préférée observée au processus de nucléation contrôlée associé au faible taux de croissance. D'autre part, I.O. Oladeji et al, ont rapporté que les couches minces de CBD-CdS déposées sur un substrat de verre ont plutôt une structure de zinc-blende (cubique) [Oladeji 00].

Cependant, l'orientation du film mince CdS déposé sur CIGS ne peut être devinée sur la base de celle obtenue sur des substrats en verre car plusieurs résultats précédents ont montré une sorte de dépendance entre l'orientation de la couche CdS et celle de la couche CIGS [Furlong, 98] [Nakada 99] [Abou-Ras 05] [Ayachi 16].

DRX ZnOS : tous les films minces ont montré une forte orientation (002) le long de l'axe c. Cette orientation préférentielle pourrait être attribuée à la fois à l'énergie de surface de ce plan (002) qui est la plus faible pour ZnO [Fujimura. 93] et la technique de pulvérisation cathodique. De plus, très faible (200), (103) et (004) plans de diffraction ont également été détectés.

DRX AZO : La structure cristalline des films minces AZO avant et après recuit a également été analysée par XRD, les spectres XRD ont révélé une forte orientation préférée le long de l'axe c avec un seul pic (002), indiquant que les films sont polycristallins avec une structure de wurtzite hexagonale. Cette orientation préférentielle peut être attribuée à l'énergie de surface du plan (002) qui est la plus faible pour ZnO [Fujimura 93]. Aussi, il est intéressant de ne noter qu'aucune phase secondaire, telle que Zn, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, n'a été détectée.

## 5. Nanoindentation

### 5.1. Description du nanoindenteur utilisé

Les essais de nanoindentation sont ici réalisés avec un nanoindenteur, de la marque « Nano Indenter® », développé par MTS Systems Corporation. Une photographie avec les différents modules et le schéma de principe sont donnés respectivement sur la **figure IV.15** et **figure IV.16**. Ce nanoindenteur possède deux têtes d'indentation : la tête XP et la tête DCM pour « Dynamic Contact Module ». Ces deux têtes fonctionnent de la même manière, mais la tête DCM offre une sensibilité au bruit moins élevée et donc une meilleure résolution en déplacement et en force, que la tête XP [Fischer-Cripps 04]. Les résolutions théoriques fournies par le fabricant pour les deux têtes d'indentation sont données dans le **tableau IV.2** :

	Tête XP	Tête DCM
Résolution en force	50nN	1nN
Résolution en déplacement	0.04 nm	0.0002 nm
Résolution en déplacement limité par le bruit mécanique	0.5 à 1 nm	0.5 à 1 nm

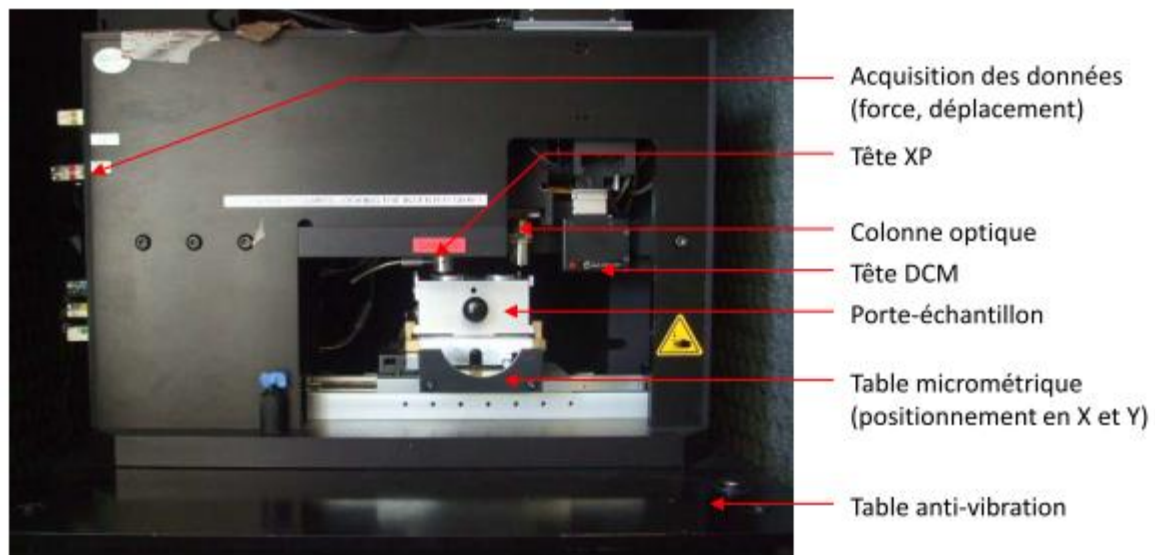
**Tableau IV.2.** Résolutions des différentes têtes du « Nano Indenter® », MTS Systems Corporation [Fischer-Cripps 04].

L'application de la force  $F_c$  est réalisée à l'aide d'une bobine (1) insérée dans un aimant (2). Le passage d'un courant à l'intérieur de celle-ci induit une force électromagnétique, qui est transmise à l'axe de la colonne (3), générant son déplacement vertical  $h$ . La mesure de celui-ci est réalisée à l'aide d'un capteur capacitif (4) composé de trois plaques parallèles soumises à un champ électrique. Il est important de noter que la colonne est directement contrôlée en force et le contrôle en déplacement se fait indirectement à l'aide d'une boucle d'asservissement. Par ailleurs, la mesure de la force et du déplacement vertical à la décharge, permet de calculer la raideur du contact  $S$ , caractéristique des propriétés élastiques des matériaux mis en jeu dans le contact.



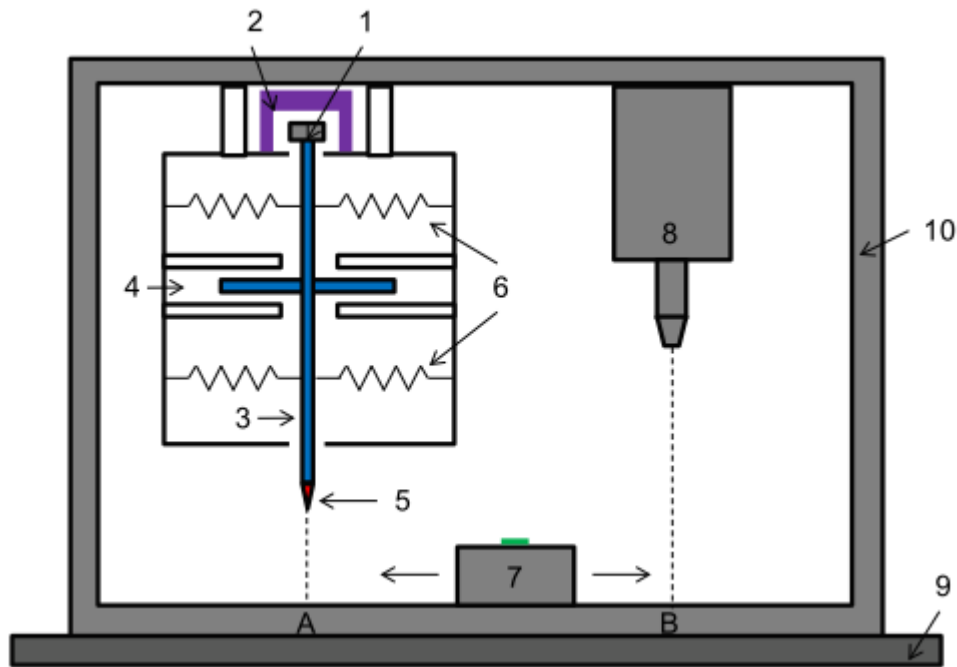
$$S = dF_c/dh \quad (\text{Eq IV.1})$$

L'indenteur (5) est placé à l'extrémité inférieure de la colonne. Des lames ressorts (6) de faible raideur selon la direction verticale ( $\sim 100\text{N/m}$ ), sont disposées autour de la colonne, afin d'assurer son maintien et un déplacement parfaitement vertical. Notons que la raideur de ces lames est calibrée systématiquement avant chaque campagne de mesures et dès que l'on change d'indenteur (masse différente).



**Figure IV.17** Photographie du « Nano Indenter® », MTS Systems Corporation.

L'échantillon à caractériser est disposé sur une platine motorisée (7), qui peut se déplacer entre un point B, où sont choisis les sites d'essais sous un microscope (8) et un point A, où sont réalisés les essais de nanoindentation sous la colonne. La précision de positionnement des sites d'essai est de l'ordre de  $1,5\mu\text{m}$ . L'ensemble est monté sur un bâti (8) ayant une rigidité très élevée ( $\sim 10^7 \text{ N/m}$ ). Le bâti est placé sur une table anti-vibration (9), elle-même mise à l'intérieur d'un caisson permettant une isolation phonique et thermique (10). Enfin, le nanoindenteur se pilote via un ordinateur, à l'aide de protocoles de mesure contenus dans un logiciel.



**Figure IV.18** Schéma de principe du « Nano Indenter® », MTS Systems Corporation [Fischer-Cripps 04].

## 5.2. CSM mode

Cet équipement dispose d'une option de mesure en continu de la raideur de contact (Continuous Stiffness Measurement en anglais ou CSM). Ainsi, lors de la phase de charge, une charge harmonique est ajoutée à la charge nominale initiale (Figure 4.17). L'amplitude de la réponse et l'angle de déphasage, entre la force d'excitation et le déplacement, sont alors mesurés en continu, le but étant d'obtenir l'évolution de la raideur de contact entre la pointe d'indentation et l'échantillon au cours de l'essai. Cependant, l'utilisation d'oscillations dans cette méthode CSM présente l'inconvénient d'influencer les mesures élastiques et plastiques. Ainsi, des corrections sur la force et sur le déplacement vertical mesurés, ainsi que sur la raideur de contact, sont nécessaires, afin d'exploiter correctement les résultats obtenus avec un indenteur Berkovich [Pharr 09].

$$F_{act} = F_c + \frac{\Delta F_c}{2} \quad (Eq IV.2)$$

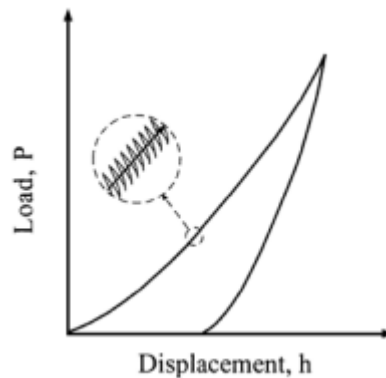
$$h_{act} = h + \sqrt{2\Delta h_{rms}} \quad (Eq IV.3)$$

$$S_{act} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{5}\right)^{1/m} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{2\sqrt{2\Delta h_{rms}}}{F_{c,max}} S \right)^{1/m} \right] \frac{F_{c,max}}{\Delta h_{rms}} \quad (Eq IV.4)$$

Avec

$$K = \left( \frac{2}{m\sqrt{\pi}} \right)^m \quad (Eq IV.5)$$

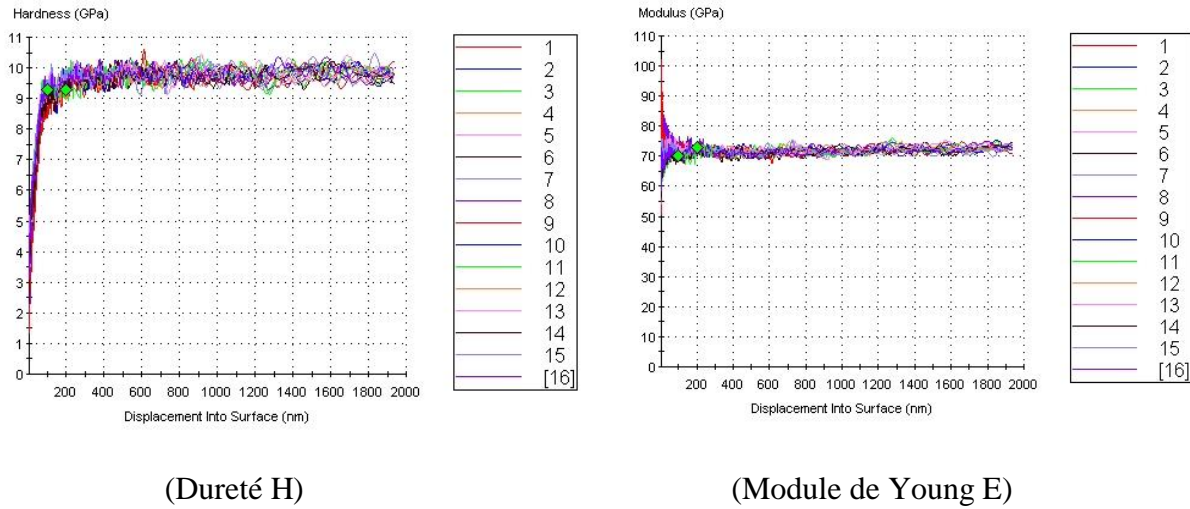
où  $K = 0,757$ , et  $m = 1,358$  sont des constantes données par [Pharr 09],  $F_{c,max}$  est la force maximale appliquée sur le matériau et  $\Delta F_c$  et  $\Delta h_{rms}$  sont respectivement l'écart-type de la force appliquée durant une oscillation et l'amplitude moyenne d'une oscillation. Ainsi, les valeurs corrigées de la force, du déplacement et de la raideur, respectivement  $F_{act}$ ,  $h_{act}$  et  $S_{act}$ , sont calculées systématiquement à l'aide des relations précédentes, lors de l'exploitation des mesures expérimentales de nanoindentation avec le mode CSM obtenues avec un indenteur Berkovich, pour chaque matériau.



**Figure IV.19** Principe de la mesure de raideur en continu [LI 02].

### 5.3. Etalonnage

Etalonnage sur silice fondue.



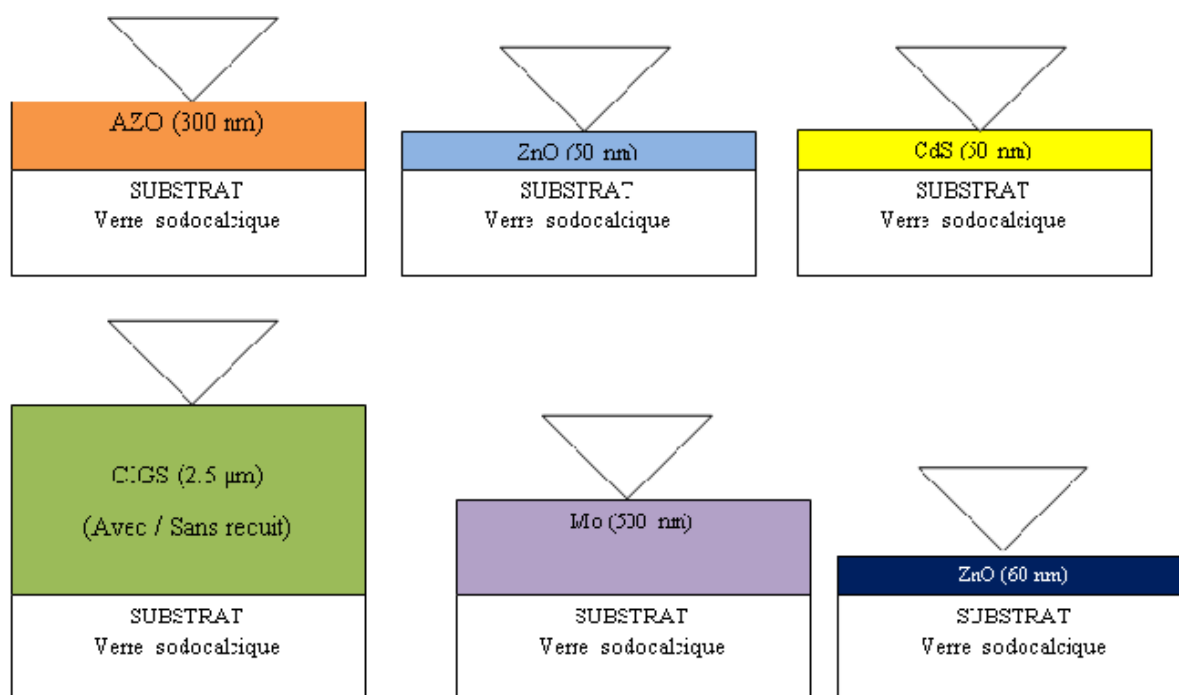
(Dureté H)

(Module de Young E)

**Figure IV.20** étalonnage effectué sur silice fondue pour la dureté et le module de Young

L'étalonnage pour l'indenteur de Berkovich a été effectué au moyen d'une norme de silice fondue. Une valeur constante du module élastique d'environ 72 GPa a été obtenue lorsqu'on a atteint au-dessus de 10 nm de profondeur de pénétration, en tenant compte de l'effet de surface et des imperfections de l'indenteur. Les points sont valides à partir de 100 nm.

#### 5.4. Détermination de la dureté et du module de Young des couches minces élémentaires composant une cellule solaire $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$



**Figure IV.21** Présentation des échantillons monocouches élaborés pour le test de nano-indentation.

Les tests de nano-indentation ont été effectués à l'aide d'un instrument XP (MTS, USA) équipé d'une pointe de diamant Berkovich. Un minimum de neuf retraits a été effectué sur chaque échantillon. Le nanoindenteur fonctionnait en mode de contrôle de vitesse de déformation, réglé à la valeur constante de 0,05 s<sup>-1</sup>.

Les tests ont été effectués en utilisant le mode CSM (Continuous Stiffness Measurement) [Oliver 04], permettant une caractérisation continue de H et E pendant le processus d'indentation. L'indenteur a atteint une profondeur de pénétration maximale d'au moins l'épaisseur du film plus 300 nm, afin d'observer l'influence du substrat.

Les retraits voisins ont été espacés de 35 fois la profondeur de pénétration maximale, pour éviter les interactions. L'étalonnage pour l'indenteur de Berkovich a été effectué au moyen d'une norme de silice fondue. Une valeur constante du module élastique d'environ 72 GPa a été obtenue lorsqu'on a atteint au-dessus de 10 nm de profondeur de pénétration, en tenant compte de l'effet de surface et des imperfections de l'indenteur.

Compte tenu respectivement de la 10% empirique et de la règle de base de 1% pour la profondeur d'indentation du revêtement pour la dureté et pour la détermination des modules, il semblait difficile d'obtenir les valeurs correctes de certains des films minces élaborés dans cette étude. Pour ces matériaux, même pour les petites profondeurs d'indentation, les propriétés mécaniques dépendent du revêtement et de l'effet du substrat.

Pour cette raison, nous avons utilisé un modèle JH, développé précédemment pour un nano indenteur Berkovich [Rahmoun 09], afin de déterminer ces influences en fonction de la profondeur indentée, d'où l'empreinte avec la plus grande profondeur d'indentation est une indication des propriétés mécaniques du substrat.

### 5.4.1. Modèle utilisé

Le modèle de JH [Jönsson 84] est utilisé pour calculer la dureté du film lorsque la pénétration de l'intrant est influencée par le substrat. La dureté composite  $H_c$  qui représente à la fois la contribution du film et du substrat est donnée par la loi de base du mélange :

$$H_c = \frac{A_f}{A} H_f + \frac{A_s}{A} H_s \quad (Eq IV. 6)$$

Avec

$$\frac{A_f}{A} = \frac{2Ct_f}{h} - \frac{C^2 t_f^2}{h^2} \quad (Eq IV. 7)$$

Où

$h = h_f + h_s$  : représente la profondeur d'indentation totale ;

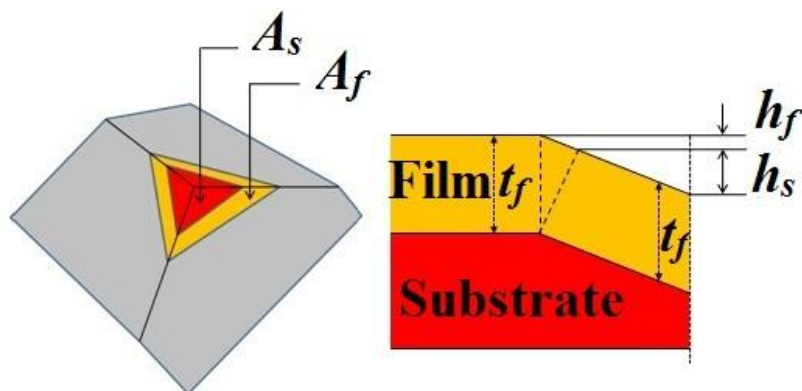
$A_f$  et  $A_s$  : représentent respectivement le film et les zones de substrat transmettant la pression de contact moyenne.

$H_f$  : la dureté du film.

$H_s$  : la dureté du substrat.

$A = A_f + A_s$  : Comme c'est le total de la zone indentée.

La constante géométrique,  $C$ , dépend du comportement du matériau du film sous indentation et dépend aussi de la géométrie de l'indenteur [Jönsson 84] [Iost 96]. En utilisant un indenteur Berkovich,  $C = 0,0915$  si le film subit une fracture sous charge d'indentation,  $C = 0,1746$  si le film subit une déformation plastique et  $C = 1$  dans une situation de contact confinée [Rahmoun 09]. **Fig. IV.22** Représentation schématique de la déformation plastique d'un film recouvert sur un substrat.  $H = h_f + h_s$  est la profondeur d'indentation totale,  $A_f$  et  $A_s$ , respectivement, la surface du film et du substrat transmettant la pression de contact moyenne,  $A = A_f + A_s$  est la zone totale indentée et l'épaisseur du film.



**Fig. IV.22** représente le modèle lorsque le film est plastiquement tendu pour correspondre à la forme de la pointe de diamant Berkovich.

Combinant (Eq. IV.5) avec (Eq. IV.6) donne :

$$H_c = \left( 2 \frac{C t_f}{h} - \frac{C^2 t_f^2}{h^2} \right) H_f + \left( 1 - 2 \frac{C t_f}{h} - \frac{C^2 t_f^2}{h^2} \right) H_s \quad (\text{Eq IV. 8})$$

$A_s / A$  doit être dans la plage de 0 à 1 [Iost 96] [Guillemot 08]

Par exemple, si la profondeur d'indentation est inférieure à un septième de l'épaisseur du film, alors  $A_f = A$ ;  $A_s = 0$  et donc  $H_c = H_f$ .

Ce modèle a été généralisé en matériaux multicouches [Rahmoun 09] [Puchi-Cabrera 15] [Puchi-Cabrera 15a].

Le même modèle a été utilisé pour déterminer le module de chaque couche, considérant  $C$  comme une variable selon le matériau. Cette constante était inférieure à la valeur utilisée pour la détermination de la dureté, puisque la zone élastique s'étendait plus loin que la zone plastique.

#### 5.4.2. Détermination de la dureté et du module de Young pour le substrat SLG

Nous avons utilisé des tests de nanoindentation pour déterminer la dureté et le module de Young du substrat SLG (Figure IV.23), le verre ayant un effet inverse de taille lors du retrait attribué à la fissuration [Li 96], puis le modèle a été appliqué pour extraire les valeurs de données du film  $H$  et  $E$ .

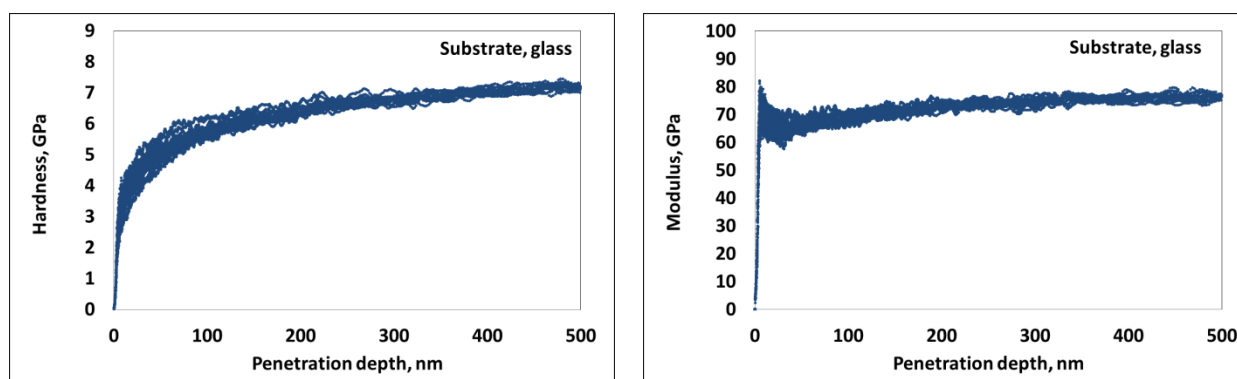


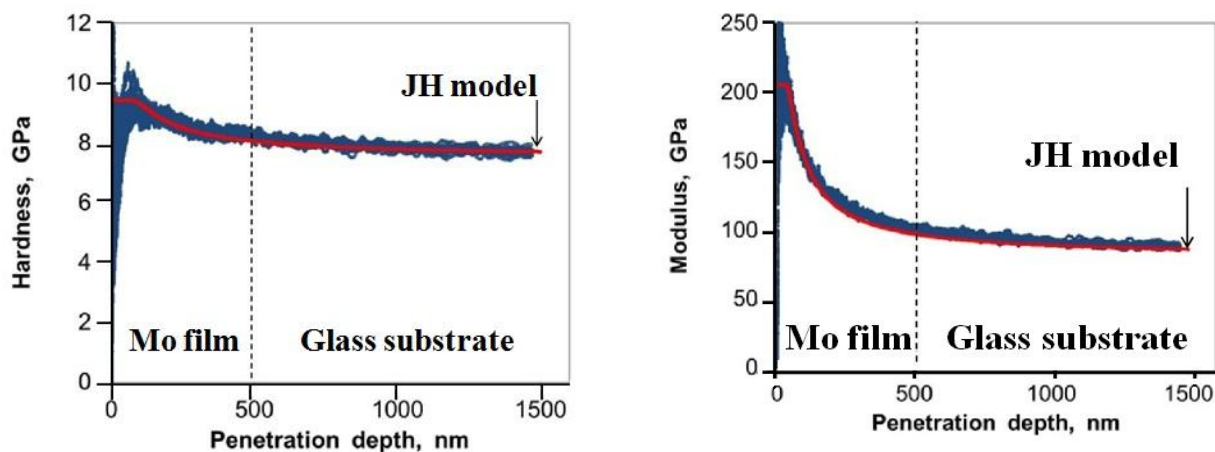
Figure. 4.23. Variation de la dureté et du module par rapport à la profondeur de pénétration pour le substrat SLG.

#### 5.4.3. Détermination de la dureté et du module de Young pour la couche Mo/SLG

La couche de 500 nm Mo revêtue du substrat SLG est très uniforme et présente une structure cristalline en forme de colonne, la couche Mo présente de bonnes propriétés

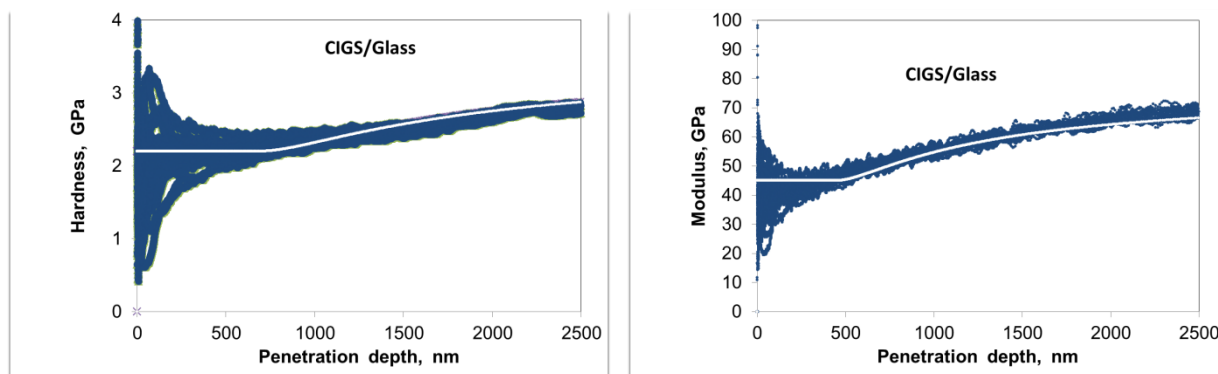


mécaniques, en accord avec le modèle pour le comportement ductile, qui peut varier en fonction du type de substrat et de l'épaisseur de La couche [Lin 14] [Deambrosis 15], la **figure IV.24** montre l'évolution de H et E du Mo, avec une profondeur de pénétration selon le modèle utilisé. La même procédure a été appliquée pour chacune des autres couches et le **tableau IV.3** montre les résultats H et E pour tous les matériaux utilisés dans cette étude.



**Figure. IV.24** Variation de la dureté et du module de Young par rapport à la profondeur de pénétration pour le film Mo de 500 nm sur le substrat SLG. La ligne solide correspond à l'interprétation des résultats expérimentaux par le modèle JH.

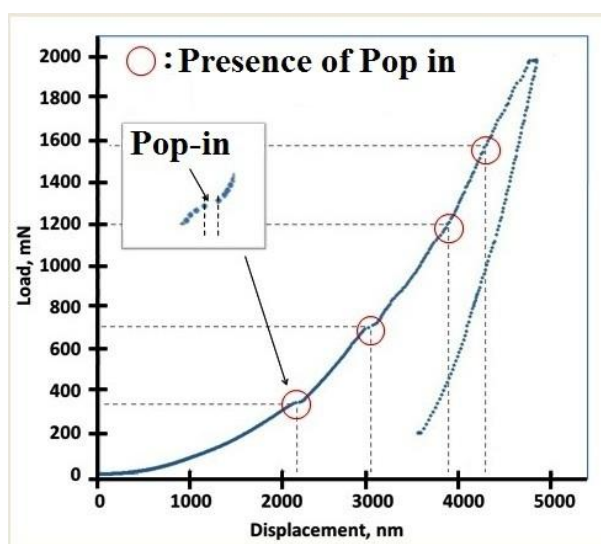
#### 5.4.4. Détermination de la dureté et du module de Young pour la couche CIGS/SLG



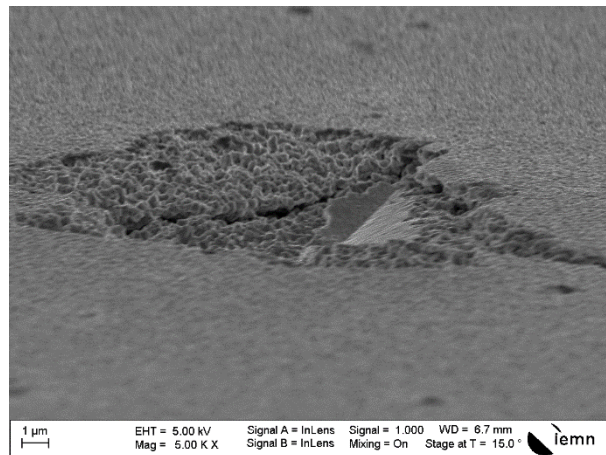
**Figure. IV.25** Variation de la dureté et du module de Young par rapport à la profondeur de pénétration pour le film CIGS de 2500 nm sur le substrat SLG.

Nous avons observé un petit « pop-in » sur la courbe de force-déplacement correspondante à la couche CIGS déposée sur le verre SLG (**figure IV.26**), pour une charge de  $320 \pm 20$  mN et un déplacement de  $2100 \pm 70$  nm. D'autres « pop-ins » sont visibles à 700 mN - 3000 nm, 1200 mN - 3800 nm et 1600 mN - 4300 nm. Le revêtement CIGS de morphologie compacte est soit poreux (**figures IV.6 (a) et (b)**), soit de faible comportement. Les valeurs de H et de E pour la couche CIGS ont augmentés avec l'augmentation de la température de recuit (**Tableau IV.3**). Au début de la pénétration, le revêtement a été confiné entre l'indenteur et le substrat et a été compacté (écrouissage) jusqu'à ce que la pointe de l'indenteur soit proche du substrat, H a augmenté à 4,45 GPa.

À partir d'une profondeur de pénétration d'environ 2300 nm, le substrat commence à interagir et le résultat mesuré entraîne une augmentation de la valeur H. Ce comportement est similaire à celui observé pour les revêtements ductiles déposés sur des substrats durs [**Rahmoun 09**] [**Arrazat 11**] pour la dureté et le module de Young. La perte de cohésion du revêtement sur le substrat est apparue visible sur l'empreinte digitale résiduelle et pourrait être associée à un « pop-in » pour une charge de  $320 \pm 20$  mN et un déplacement de  $2100 \pm 70$  nm.



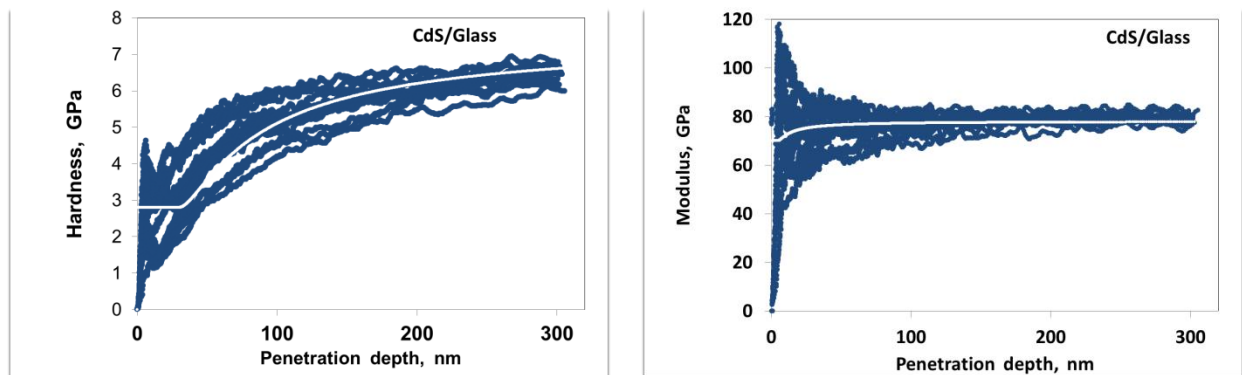
**Figure. IV.26.** Une courbe typique de chargement-déchargement obtenue pour une couche CIGS de  $2,5 \mu\text{m}$  déposée sur un substrat SLG. Les « pop-ins » sont visibles à une charge de  $320 \pm 20$  mN et un déplacement de  $2100 \pm 70$  nm, 700 mN - 3000 nm, 1200 mN - 3800 nm et 1600 mN - 4300 nm.



**Figure IV.27.** Images MEB de la surface de la couche CIGS déposée sur du verre SLG.

#### 5.4.5. Détermination de la dureté et du module de Young pour la couche CdS/SLG

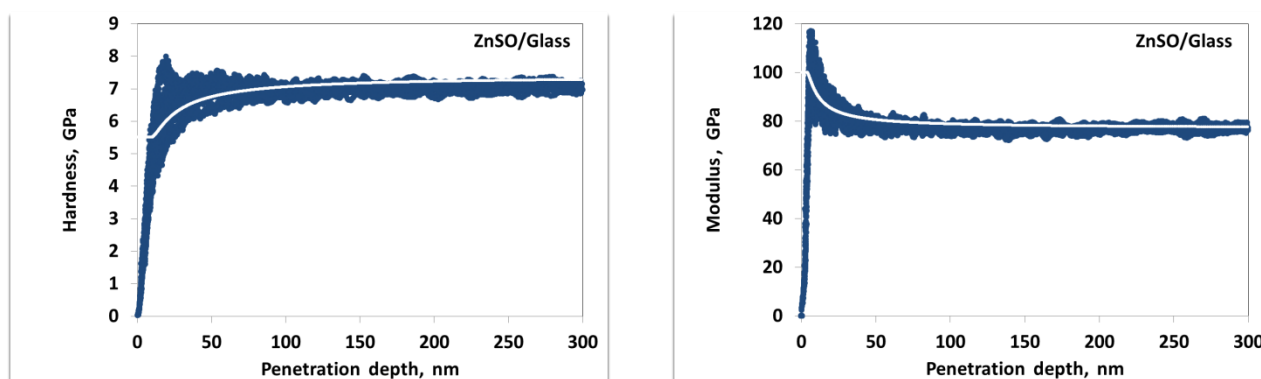
Le film CdS a un comportement elasto-plastique et il était très difficile de distinguer sa morphologie de la vue en coupe transversale de (**figure IV.7**). De plus, le processus de recuit aurait pu affecter fortement sa cristallisation, la morphologie de la surface et sa microstructure, réduisant ainsi les défauts cristallins et les micro-contraintes sur le film [Yücel 16], et améliorerait potentiellement ses propriétés mécaniques.



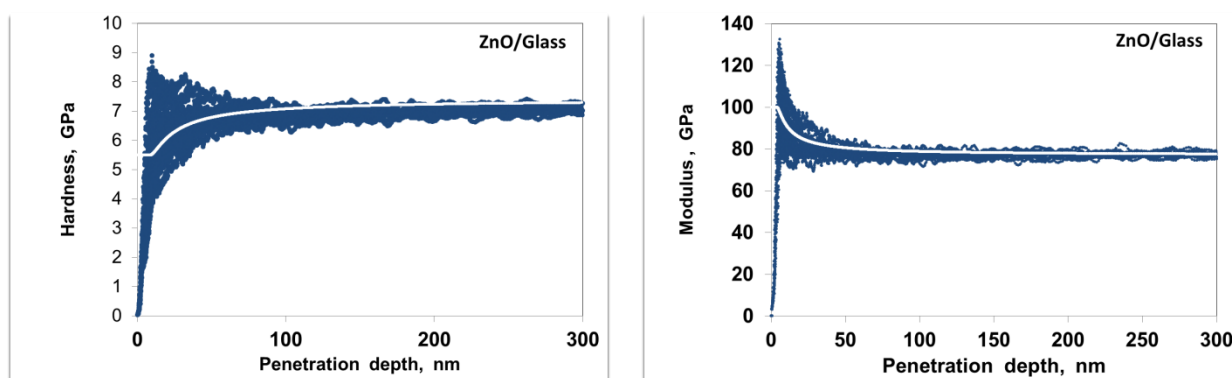
**Figure IV.28.** Variation de la dureté et du module de Young par rapport à la profondeur de pénétration pour le film CdS de 50 nm sur le substrat SLG.

#### 5.4.6. Détermination de la dureté et du module de Young pour des couches ZnOS/SLG, ZnO/SLG, AZO/SLG

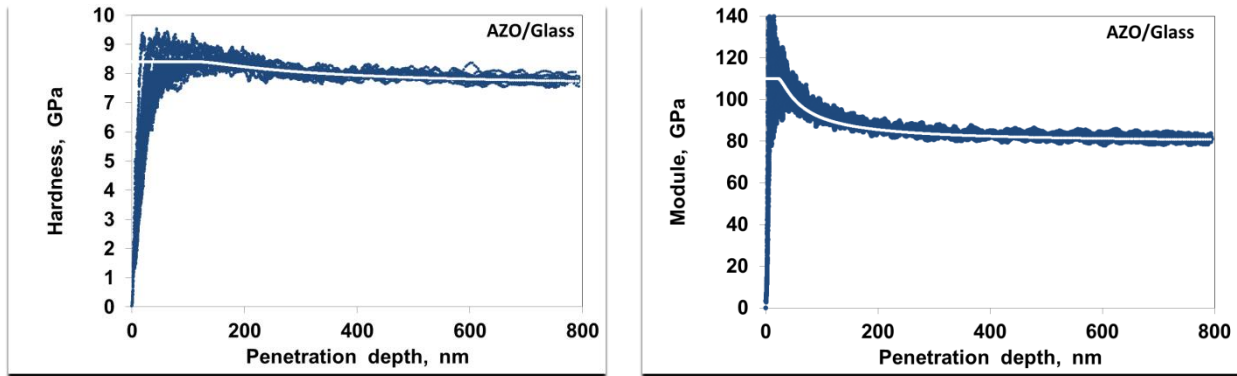
Comme prédit par le modèle de Thornton [Thornton 74], un dépôt de pulvérisation à basse température a donné lieu à une structure en forme de colonne pour le matériau déposé qui est clairement visible sur la **figure IV.9**. Une morphologie similaire ainsi qu'une composition presque comparable des couches ZnO et ZnOS explique les propriétés mécaniques identiques obtenues. Les films minces ZnO déposés sur des substrats en polyester ou en saphir ont les mêmes propriétés mécaniques, cependant, les H et E de la couche de ZnO diminuent pendant le processus de recuit (**Tableau IV.3**).



**Figure. IV.29.** Variation de la dureté et du module de Young par rapport à la profondeur de pénétration pour le film ZnOS de 50 nm sur le substrat SLG.



**Figure. IV.30.** Variation de la dureté et du module de Young par rapport à la profondeur de pénétration pour le film ZnO de 50 nm sur le substrat SLG.



**Figure. IV.31.** Variation de la dureté et du module de Young par rapport à la profondeur de pénétration pour le film AZO de 300 nm sur le substrat SLG.

La couche AZO a présenté presque la même dureté que les couches ZnO et ZnOS, le recuit augmente la dureté et le module Young de film mince AZO (**Tableau IV.3**).

Matériau	Epaisseur $t_f$ (nm)	Notre travail		Literature			
		$H_f$ (GPa)	$E_f$ (GPa)	$H_l$ (GPa)	$E_l$ (GPa)	(Type de substrats, technique de dépôt, Température de recuit)	
SLG Substrat	10 <sup>6</sup>	7.5	77	5.37	72	(SLG)	[Bouaoudja 11]
				5.5 – 11.2	/	(SLG)	[Kurkjian 95]
Mo	500	8.7	185	8.3 – 11.5 6 – 11	110 – 170 110 – 320	(Polyimide, sputtering, 698 K) (Titanium, sputtering)	[Puchi-Cabrera 15] [Li 96]
CIGS	2500	3 - 4.45	58	0.7 – 1.53	29 – 75 64.3 – 73.4	(Mo, co-evaporation) (Polyimide, sputtering, 698 K )	[Fang 15] [Puchi-Cabrera 15a]
				0.7 – 2.2	35 – 75	(Glass, co-evaporation, 673-773 K)	[Deambrosis 15]
					70.4 ± 6.5	(SLG, co-evaporation, 823K)	[Luo 14]
					68.9 ± 12.4	(SLG, sputtering, 823 K )	[Luo 14]
CdS	50	2.8	30	1.87 – 2.37	28.2 – 40.11	(Glass, CBD, 573 K)	[Yücel 16]
ZnO	50	5.5	100	4.95 – 7.8	/	(Sapphire, epitaxy)	[Coleman 05]
				8	110	(Polyester, sputtering)	[Sierros 10]
				9.2 – 7.2	168.6 –	(Silicon, ALD, 573-773 K)	[Yen 11]
				5 ± 0.1	139.5	(Bulk ZnO single crystals)	[Kucheyev 02 ]
				4 – 6	112 ± 4.7 68 – 125	(Silicon, sputtering)	[Fang 07]
ZnOS	60	5.5	100	/	/		
AZO	300	8.4	110	29 – 75	29 – 75	(Mo, co-evaporation)	[Fang 15]
				6.8 – 11.6	94.7 – 127.6	(Glass, sputtering, 573-773K)	[Jian 13]
				7.4 – 8.7	97.7 – 107	(PET, sputtering)	[Chang 12]
				10.2	130	(Glass, sputtering)	[Yun 12]
	1.76 – 5.11	28.7 – 628.9	(ITO, sputtering)	[Fang 09]			

**Tableau IV.3** Valeur de la dureté et du module de Young pour les différents matériaux.

H: Dureté, E: module de Young.

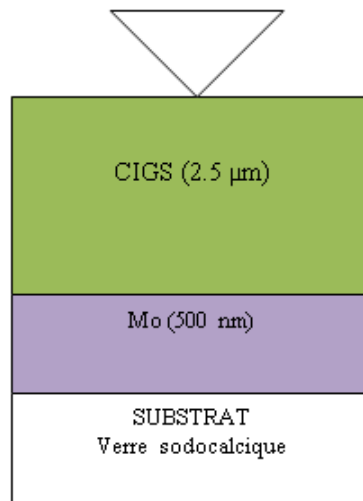
## 5.5. Détermination de la dureté et module de Young, des échantillons multicouches

Dans cette partie nous utilisons le modèle de Rahmoun et Iost [Rahmoun 09] présenté dans le chapitre III, pour la détermination de la dureté et du module de Young correspondants aux échantillons multicouches.

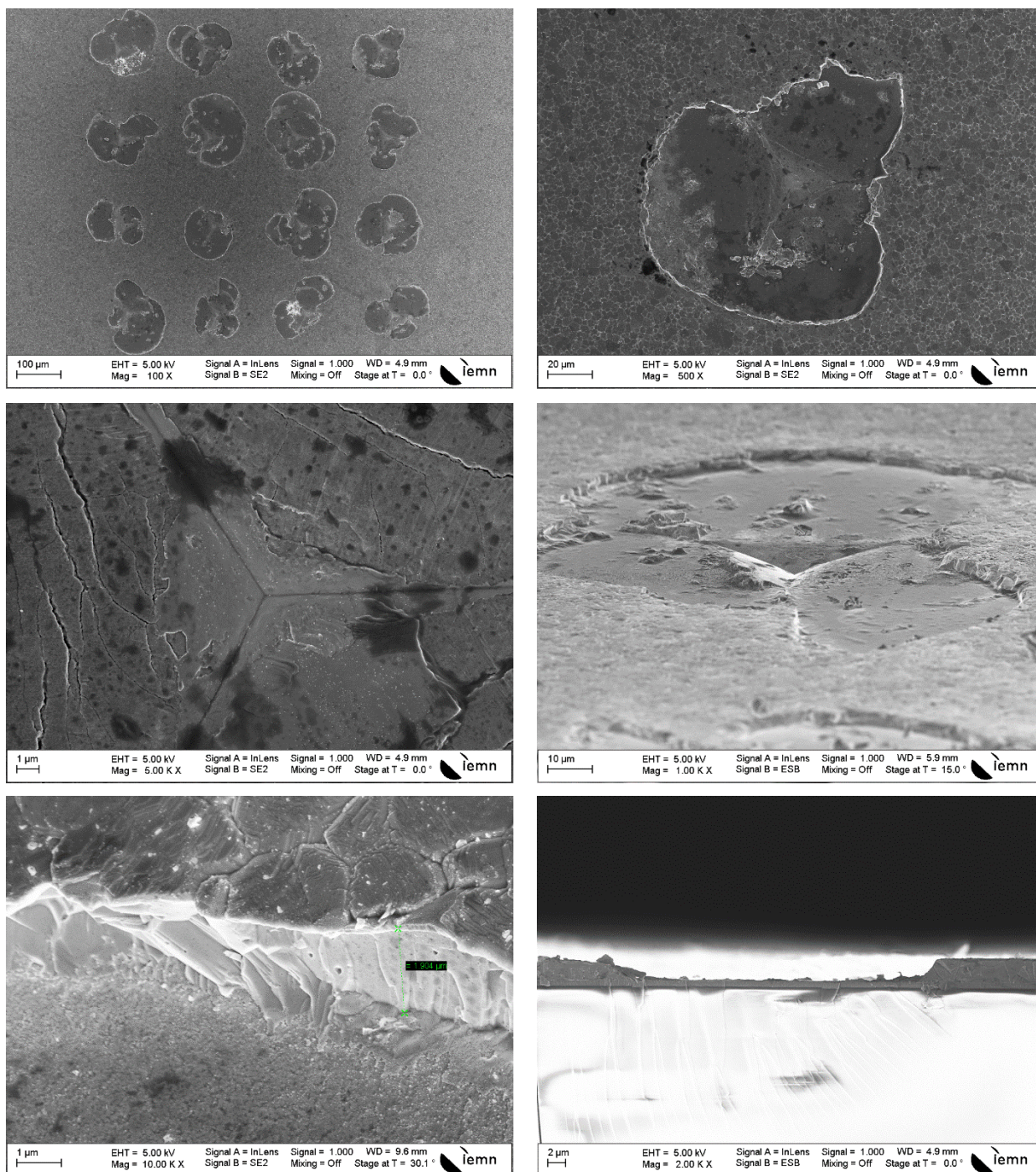
L'accord entre les valeurs obtenues pour chaque couche déposée indépendamment sur le substrat en verre (§5.5) et les résultats multicouches ne sont pas très bons, principalement en raison des faibles profondeurs de pénétration pour lesquelles la dureté semble plus grande.

Les valeurs (obtenues pour chaque couche déposée indépendamment sur le substrat en verre) semblent sous-estimer le module pour les faibles charges.

### 5.5.1. Détermination de la dureté et module de Young de l'échantillon bicouche CIGS/Mo/SLG

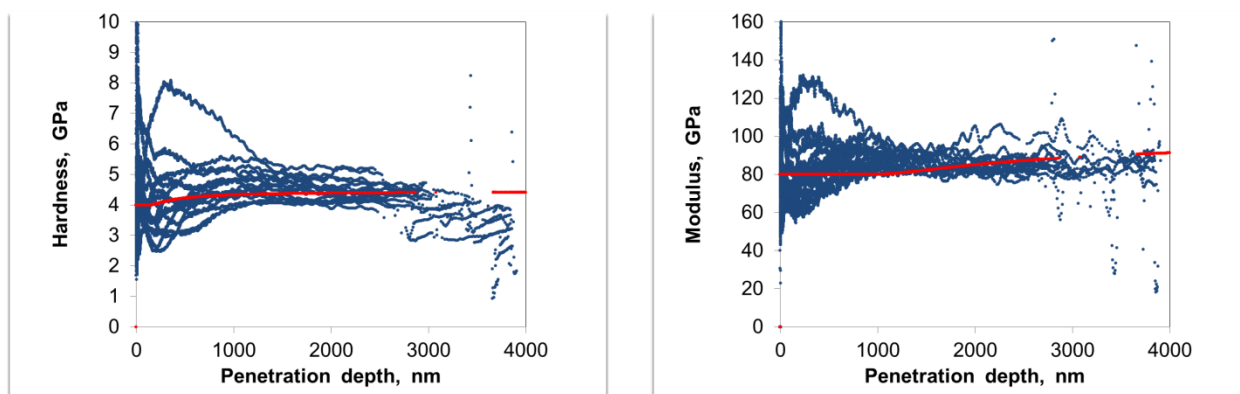


**Figure IV.32.** Présentation schématique de l'échantillon bicouche CIGS/Mo/SLG



**Figure IV 33.** Images MEB de la surface et de la coupe transversale pour l'échantillon bicouche CIGS/Mo/SLG après nano indentation.





**Figure IV 34.** Variation de la dureté et du module de Young par rapport à la profondeur de pénétration pour l'échantillon bicouche CIGS/Mo/SLG.

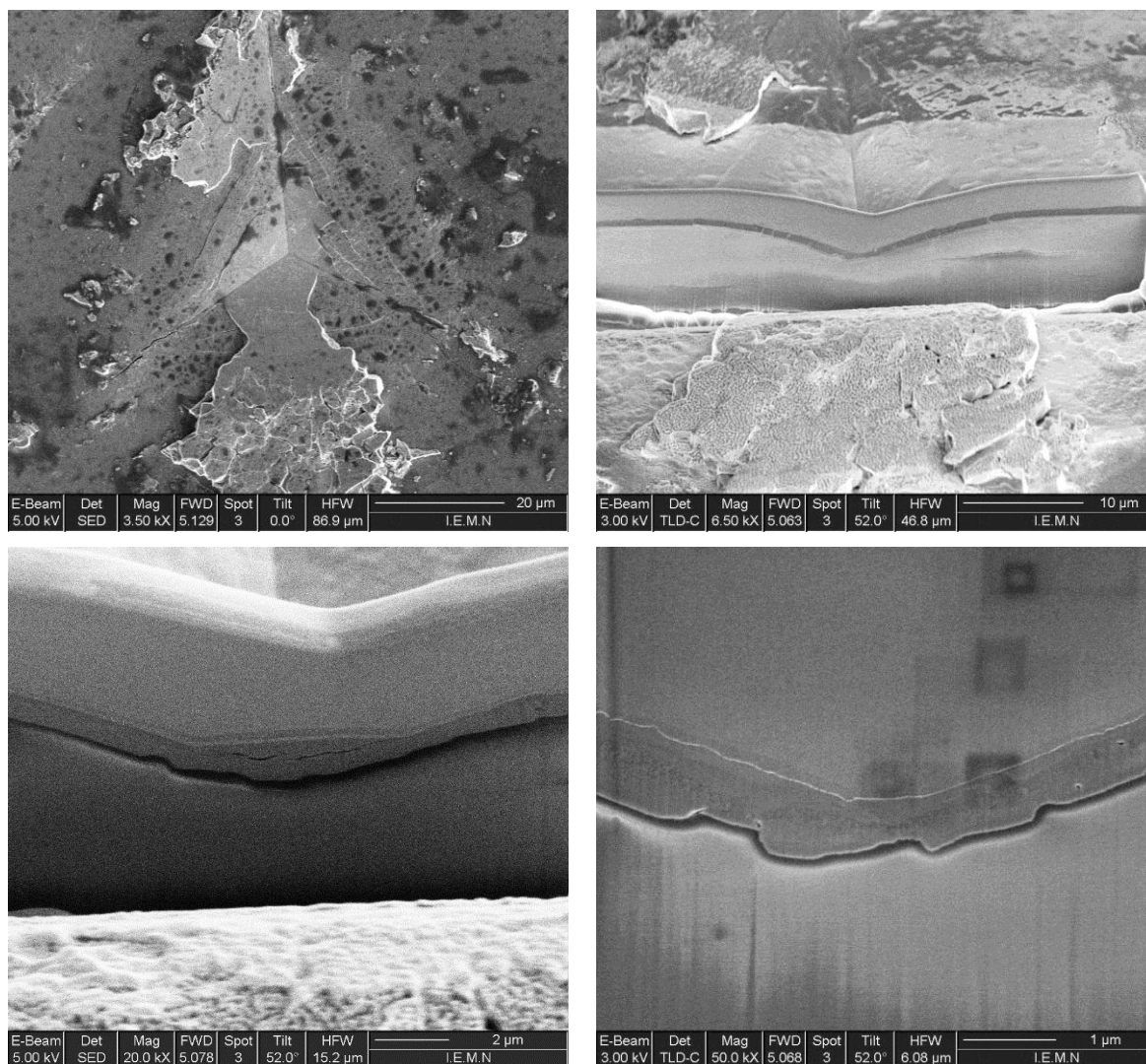
Bicouches	H (GPa)	E (GPa)
SLG	4.45	100
MO	4.45	80
CIGS	4	80

**Tableau IV.4** Valeur de la dureté et du module de Young pour CIGS/Mo/SLG

La **figure IV.34** montre une grande dispersion dans les courbes expérimentales, avant et après la fissuration, Les raisons peuvent être les variations d'épaisseur des différentes couches, la porosité, la structure colonnaire, les joints de grain ou la rugosité de surface.

La fissuration se produit lorsque la pointe du pénétrateur atteint l'interface Mo-SLG, entraînant un délaminage du système multicouche, Ceci est montré par la section transversale de la FIB comme indiqué sur la **figure IV.35**.

Des pop-in sont certainement présents, correspondants à la formation de fissures pour une profondeur d'indentation d'environ 3  $\mu\text{m}$ . Le modèle ne peut s'appliquer à partir du moment où les fissures sont formées. Cette profondeur correspond approximativement à l'épaisseur du revêtement jusqu'à l'interface CIGS-Mo.



**Figure IV.35.** Images FIB de la surface et de la coupe transversale de l'échantillon bicouche CIGS/Mo/SLG après nano indentation.

### 5.5.2. Détermination de la dureté et module de Young de l'échantillon tri-couche CdS/CIGS/Mo/SLG

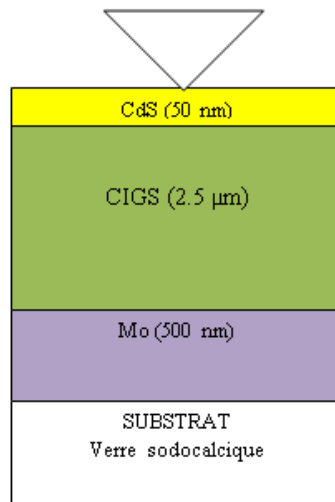


Figure IV 36. Présentation schématique de l'échantillon tri-couche CdS/CIGS/Mo/SLG

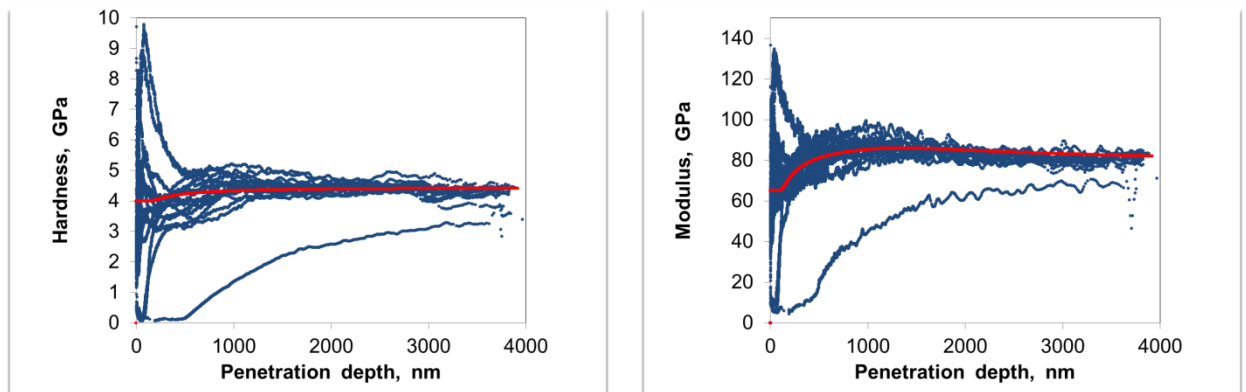


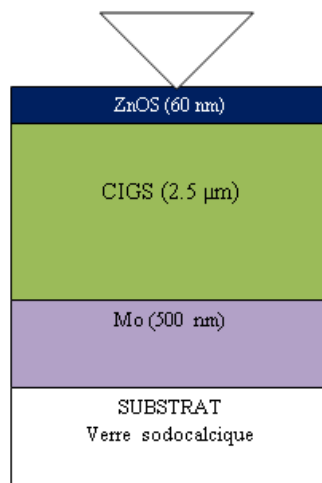
Figure IV 37. Variation de la dureté et du module de Young par rapport à la profondeur de pénétration pour l'échantillon tri-couche CdS/CIGS/Mo/SLG.

Tri-couches	H(GPa)	E(GPa)
SLG	4.45	77
MO	4.45	90
CIGS	4	65
CdS	4	65

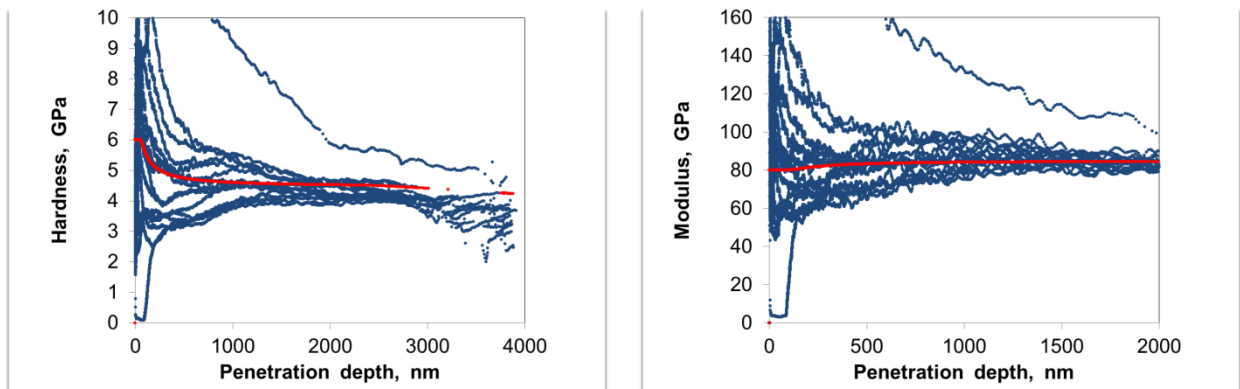
Tableau IV 5. Valeur de la dureté et du module de Young pour CdS/CIGS/Mo/SLG

Les valeurs obtenues pour chaque revêtement sont très proches de celles présentées pour l'échantillon bicouche, on remarque que la couche CdS suit le comportement de la couche CIGS cela est peut-être dû à la faible épaisseur du CdS 50 nm par rapport au CIGS qui fais 50 fois cette épaisseur (2,5  $\mu\text{m}$ ).

### 5.5.3. Détermination de la dureté et module de Young de l'échantillon tri-couche ZnOS/CIGS/Mo/SLG



**Figure IV 38.** Présentation schématique de l'échantillon Tri-couche ZnOS/CIGS/Mo/SLG



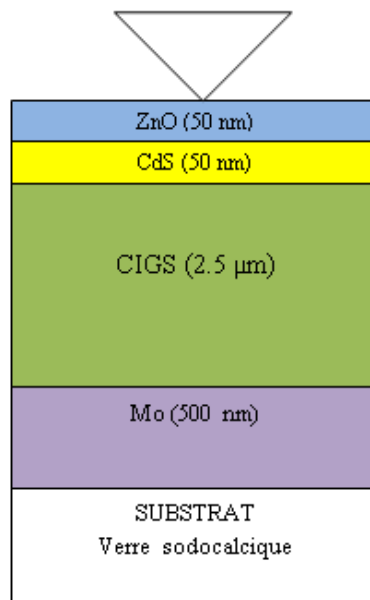
**Figure IV.39.** Variation de la dureté et du module de Young par rapport à la profondeur de pénétration pour le film ZnOS/CIGS/Mo/SLG.

Les valeurs obtenus pour cet échantillon sont très proche de celles présentées pour l'échantillon tri-couche avec le CdS, on remarque une légère augmentation de la dureté et du module de Young, cela est certainement dû à la présence de la couche en ZnOS comme couche superficielle (couche ZnOS plus dure et plus rigide que la couche CdS).

Tri-couches	H(GPA)	E(GPA)
SLG	3	75
MO	4.45	85
CIGS	6	80
ZnOS	6	80

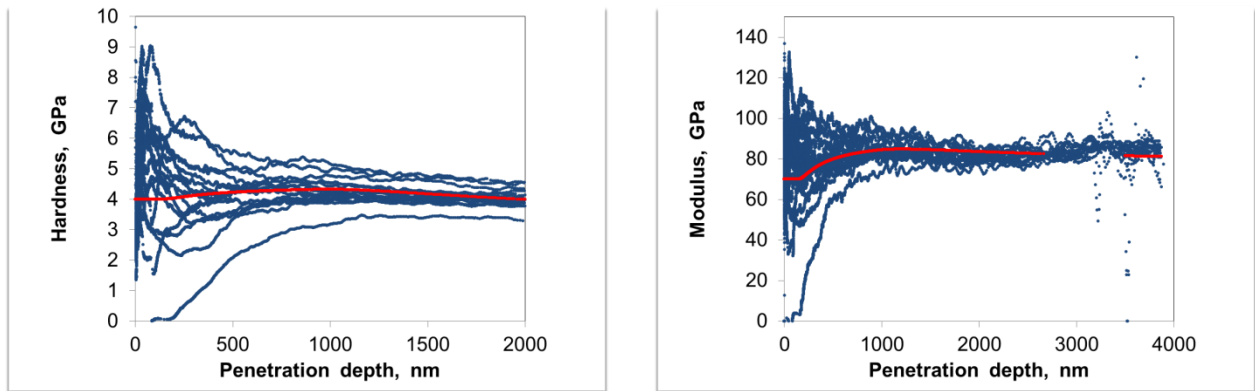
**Tableau IV.6.** Valeur de la dureté et du module de Young pour l'échantillon tri-couche ZnOS/CIGS/Mo/SLG

#### 5.5.4. Détermination de la dureté et module de Young de l'échantillon en quatre-couches ZnO/CdS/CIGS/Mo/SLG



**Figure IV.40.** Présentation schématique de l'échantillon en quatre-couches ZnO/CdS/CIGS/Mo/SLG.

La présence de la couche ZnO en surface de cet échantillon donne des valeurs (H & E) avec une légère augmentation pour les couches CdS et CIGS, la couche ZnO suit le comportement de la couche CIGS tout comme la couche CdS. La faible épaisseur reste toujours l'unique explication logique pour ce résultat.



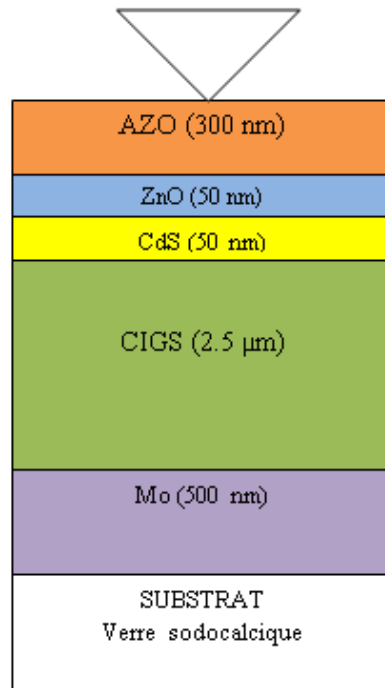
**Figure IV.41.** Variation de la dureté et du module de Young par rapport à la profondeur de pénétration pour l'échantillon en quatre-couches ZnO/CdS/CIGS/Mo/SLG.

Echantillon 4 couches	H(GPa)	E(GPa)
SLG	3	77
MO	4.45	90
CIGS	4	70
CdS	4	70
ZNO	4	70

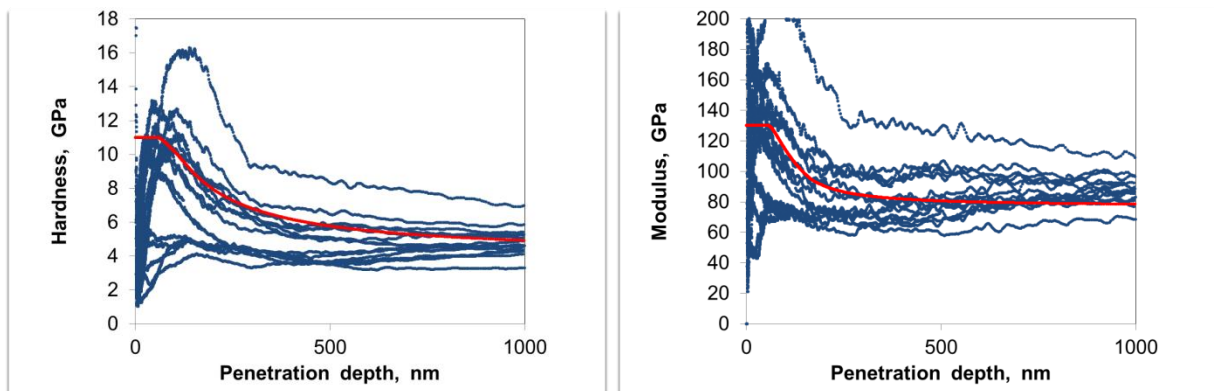
**Tableau IV.7.** Valeur de la dureté et du module de Young pour l'échantillon en quatre couches ZnOS/CIGS/Mo/SLG.

### 5.5.5. Détermination de la dureté et module de Young de La cellule CIGS complète

#### 5.5.5.1. Cellule Standard AZO/ZnO/CdS/CIGS/Mo/SLG



**Figure IV 42.** Présentation schématique de la cellule CIGS standard AZO/ZnO/CdS/CIGS/Mo/SLG



**Figure. IV 43.** Variation de la dureté et du module de Young par rapport à la profondeur de pénétration pour la cellule CIGS standard AZO/ZnO/CdS/CIGS/Mo/SLG.

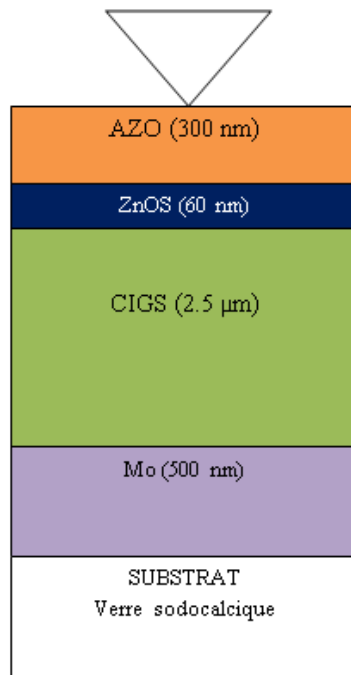
Cellule CIGS standard	H(GPa)	E(GPa)
SLG	4	77
Mo	7	90
CIGS	6.3	50
CdS	2.8	50
ZnO	7	50
AZO	11,4	130

**Tableau IV 8.** Valeur de la dureté et du module de Young pour la cellule CIGS standard.

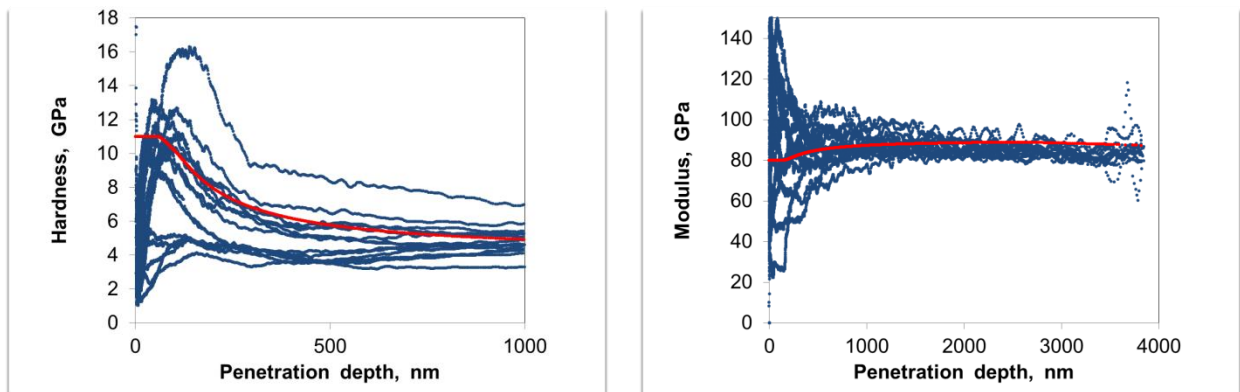
Les valeurs obtenues pour chaque revêtement assez proches de celles présentées pour chaque couche déposée indépendamment sur le substrat en verre. La seule différence remarquée est liée au dernier revêtement (AZO) dont les propriétés mécaniques sont supérieures aux valeurs trouvées lors du dépôt sur le substrat SLG. Le module de Young pour la couche (AZO) dans l'échantillon de 5 revêtements est supérieur (130 GPa) à la valeur obtenue lors du dépôt sur du verre (110 GPa). Si on reprends les résultats en changeant la dureté de AZO, en changeant uniquement la dureté de AZO (11.4 GPa à la place de 8.4) et en prenant une valeur de  $C_t$  plus faible (50 à la place de 112), l'accord entre le modèle et les courbes expérimentales sera meilleur. La croissance de l'AZO sur ZnO plutôt que sur le verre permet d'obtenir une dureté plus grande.



### 5.5.2. Cellule CIGS avec ZnOS comme couche tampon



**Figure IV 44.** Présentation schématique de la cellule CIGS avec ZnOS comme couche tampon.



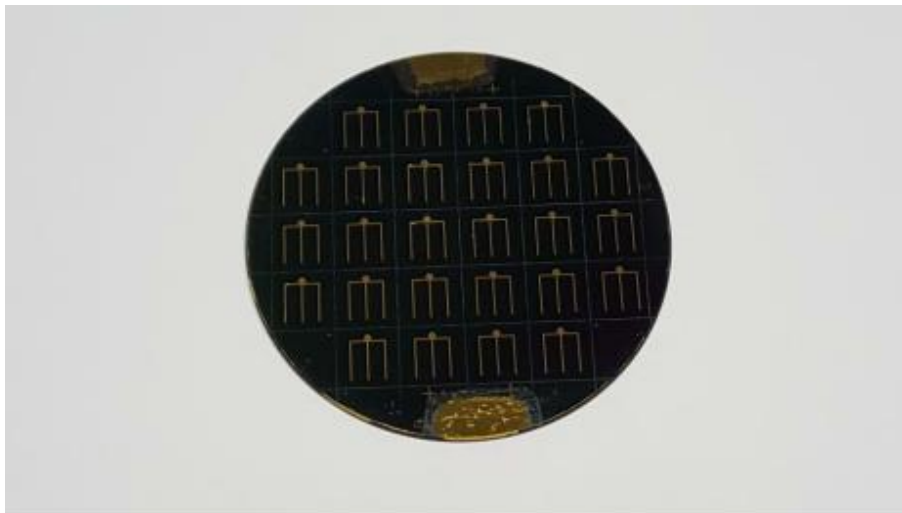
**Figure. IV.45.** Variation de la dureté et du module de Young par rapport à la profondeur de pénétration pour la cellule CIGS avec ZnOS comme couche tampon.

Les valeurs obtenus pour cet échantillon montre que le comportement des deux couches superficielle à savoir la couche ZnOS et la couche AZO suivent le même comportement que la couche CIGS, cela est logiquement dû à la nature de cette dernière. Mais nous pensons que si on diminue la charge appliqué sur le pénétrateur on aboutira à des résultats meilleurs.

Cellule CIGS avec ZnOS comme couche tampon	H(GPA)	E(GPA)
SLG	3	77
Mo	4.45	90
CIGS	6	80
ZnOS	6	80
AZO	6	80

**Tableau IV 9.** Valeur de la dureté et du module de Young pour la cellule CIGS avec ZnOS comme couche tampon.

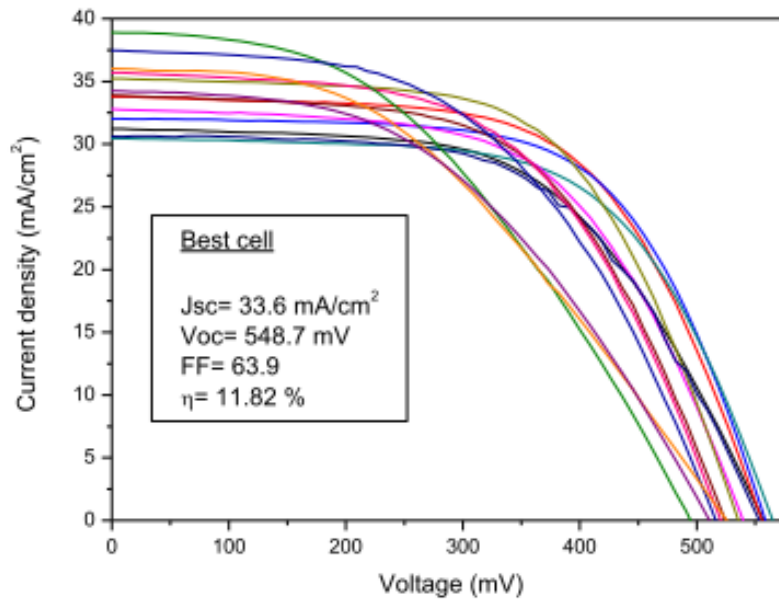
## 6. Rendement de notre cellule CIGS



**Figure IV.46.** Photographie de notre échantillon composé de cellule CIGS standard

Les courbes I-V obtenues pour un ensemble de cellules standards à base de CIGS, obtenues à partir du même substrat SLG de 2 pouces (26 cellules de 0,5 cm<sup>2</sup> chacune par échantillon de 2 pouces), sont montrées à la **figure IV.47**, la meilleure cellule donne un

rendement acceptable de 11.82%, ce qui signifie que nos cellules sont opérationnelles. La densité du courant est relativement élevée (parce que aucune couche antireflet n'a été utilisée) et la tension de circuit ouvert limitée. Les impuretés métalliques sont l'un des facteurs limitant le rendement des cellules.



**Figure IV.47.** Caractéristiques courant-tension des cellules solaires CIGS de 0,5 cm<sup>2</sup>.

Notre première tentative de fabrication de cellules solaires CIGS à pulvérisation complète avec ZnOS comme couche tampon a échoué, même si la composition  $x$  de la couche tampon d'oxysulfure de zinc ( $ZnS_xO_{1-x}$ ) a été réglée de 0 à 1.

## 7. Conclusion

Le modèle JH modifié pour l'indenteur Berkovich a été utilisé pour extraire la dureté des différentes couches élémentaire constituant une cellule solaire CIGS. Comme prévu, la couche Mo présente de bonnes propriétés mécaniques, ce qui renforce son choix en tant que contact arrière commun pour les cellules à couche mince. Le revêtement CIGS était poreux ou avait un comportement faible. On pourrait attribuer les propriétés mécaniques comparables des couches ZnO, ZnOS et AZO à la similarité de leurs microstructures. Le modèle de Rahmoun et Iost a été utilisé pour la détermination des propriétés mécaniques des structures multicouches. Le modèle multicouche permet en première approximation de calculer les propriétés mécaniques de chacune des couches déposées. L'accord avec les propriétés individuelles de chaque couche (mesure effectuée la couche étant déposée sur un substrat de verre) est bonne, mis à part les propriétés de AZO qui sont supérieures. A expliquer par la microstructure.

La meilleure cellule CIGS standard donne un rendement acceptable de 11.82%, ce qui signifie que nos cellules sont opérationnelles. La densité du courant est relativement élevée (parce que aucune couche antireflet n'a été utilisée) et la tension de circuit ouvert limitée. Les impuretés métalliques sont l'un des facteurs limitant le rendement des cellules.

Notre première tentative de fabrication de cellules solaires CIGS à pulvérisation complète avec ZnOS comme couche tampon a échoué, même si la composition  $x$  de la couche tampon d'oxysulfure de zinc ( $ZnS_xO_{1-x}$ ) a été réglée de 0 à 1.

## 8. Références Chapitre IV

- [Arrazat 11] B. Arrazat, V. Mandrillon, K. Inal, Nanoindentation de couches dures ultra minces de ruthénium sur Or, *Matériaux & Techniques* 99 (2011) 245-252.
- [Bouaouadja 11] N. Bouaouadja, M. Madjoubi, M. Kolli, C. Bousbaa, M. Hamidouche, Etude des possibilités d'amélioration de la transmission optique d'un verre sodocalcique érodé par sablage, *Verres Céramiques et Composites*, 1 (2011) 43-51.
- [Chan 08] S.Y. Chan, Y.C. Hsiao, Y.C. Huang, Preparation and mechanical properties of aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 5416-5420.
- [Chang 12] R.C. Chang , T.C. Li, C.W. Lin, Influence of various thickness metallic interlayer's on opto-electric and mechanical properties of AZO thin films on PET substrates, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3732-3737.
- [Coleman 05] V.A. Coleman, J.E. Bradby, C. Jagadish, Mechanical properties of ZnO epitaxial layers grown on a – and c -axis sapphire, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 203105s.
- [Deambrosis 15] S.M. Deambrosis, E. Miorin, F. Montagner, V. Zin, M. Fabrizio, M. Sebastiani, F. Massimi, E. Bemporad, Structural, morphological and mechanical characterization of Mo sputtered coatings *Surf. Coat. Technol.* 266 (2015) 14-21.
- [Fang 07] T.H. Fang, W.J. Chang, C.M. Lin, Nanoindentation characterization of ZnO thin films, *Mater. Sci. Eng. A-452–453* (2007) 715-720.
- [Fang 09] T.H.Fang, S.H.Kang, Surface and physical characteristics of ZnO:Al nanostructured films, *J Appl. Phys.* 105 (2009) 113512.
- [Fang 14] T.H. Fang, Y.J. Hsiao, C.H. Lu, Innovation, Communication and Engineering, in T.H. Meen, S. Prior, D Kin-Tak Lam (Eds), CRC Press, 2014, ISBN 978-1-138-00117-6.
- [Fang 15] T.H. Fang, Y.J. Hsiao, S.H. Kang, Mechanical characteristics of copper indium gallium diselenide compound nanopillars using in situ transmission electron microscopy compression, *Scripta Materialia* 108 (2015) 130–135.
- [Guillemot 10] G. Guillemot, A. Iost, D. Chicot, Comments on the paper “Modification of composite hardness models to incorporate indentation size effects in thin films”, D. Beegan, S. Chowdhury, M.T. Laugier, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3813-3817 and *Thin Solid Films* 518 (2010) 2097-2101.

- [Iost 96] A. Iost, R. Bigot, Hardness of coatings, *Surf. Coat. Technol.* 80 (1996) 117-120.
- [Jian 13] S. R. Jian, Y.Y. Lin, W. C. Ke, Effects of Thermal Annealing on the Structural, Electrical and Mechanical Properties of Al-Doped ZnO Thin Films Deposited by Radio-Frequency Magnetron Sputtering, *Sci. Adv. Mater.* 5 (2013) 7-13.
- [Jönsson 84] B. Jönsson, S. Hogmark, Hardness measurement of thin films, *Thin Solid Films* 114 (1984) 257-269.
- [Kucheyev 02] S.O. Kucheyev, J.E. Bradby, J.S. Williams, C. Jagadish, Mechanical deformation of single-crystal ZnO, *Appl. Phys. Lett.* 80(2002) 956-958.
- [Kurkjian 95] C.R. Kurkjian, G.W. Kammlott, M.M. Chaudhri, Indentation behavior of soda-lime silica glass, fused silica and single-crystal quartz at liquid nitrogen temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 737-744.
- [Li 96] H. Li, R.C Bradt, The effect of indentation-induced cracking on the apparent micro hardness, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 1065-1070.
- [Lin 14] Y.C. Lin, X.Y. Peng, L.C. Wang, Y.L. Lin, C.H Wu, S.C. Liang, Residual stress in CIGS thin film solar cells on polyimide, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 25 (2014) 461-465.
- [Luo 14] S. Luo, J.H. Lee, C.W. Liu, J.M. Shieh, C.H. Shen, T.T. Wu, D. Jang, J.R. Greer, Strength, stiffness, and microstructure of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films deposited via sputtering and co-evaporation *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 011907.
- [Oliver 04] W.C. Oliver, G. M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 3–20.
- [Puchi-Cabrera 15] E.S. Puchi-Cabrera, M.H. Staia, A. Iost, Modeling the composite hardness of multilayer coated systems, *Thin Solid Films* 578 (2015) 53-62.
- [Puchi-Cabrera 15a] E.S. Puchi-Cabrera, M.H. Staia, A. Iost, A description of the composite elastic modulus of multilayer coated systems *Thin Solid Films* 583 (2015) 177-193.
- [Rahmoun 09] K. Rahmoun, A. Iost, V. Keryvin, G. Guillemot, N.E. Chabane Sari, A multilayer model for describing hardness variations of aged porous silicon low-dielectric-constant thin films, *Thin Solid Films* 518 (2009) 213-221.
- [Sierros 10] K.A. Sierros, D.A. Banerjee, N.J. Morris, D.R. Cairns, I. Kortidis, G. Kiriakidis, Mechanical properties of ZnO thin films deposited on polyester substrates used in flexible device applications *Thin Solid Films* 519 (2010) 325-330.

- [Thornton 74] J.A. Thornton, Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, *Vac. Sci. Tech.* 11 (1974)666.
- [Yen 11] C.Y. Yen, S.R. Jian, G.J. Chen, C. M. Lin, H.Y. Lee, W.C. Ke, Y.Y. Liao, P.F. Yang, C.T. Wang, Y.S. Lai, J.S.C. Jang, J.Y. Juang, Influence of annealing temperature on the structural, optical and mechanical properties of ALD-derived ZnO thin films, *App Surf. Sci.* 257 (2011), 7900-7905.
- [Yücel 16] E. Yücel, O. Şahin, Effect of pH on the structural, optical and nanomechanical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition, *Ceram. Inter.* 42 (2016) 6399-6407.
- [Yun 12] Z. Yun, W. Yue, W.P. Fei, L.H. Yu, W.S. Yu, Optical and Mechanical Properties of Transparent Conductive Al-Doped ZnO Films Deposited by the Sputtering Method, *Chin. Phys. Lett.* 29 (2012) 038103.



## **Conclusion Générale**



## Conclusion générale

Le silicium polycristallin reste le meilleur matériau à utiliser dans le domaine photovoltaïque, puisque d'un côté il offre un rendement maximal, et de l'autre il est d'une disponibilité et durée de vie motivante à l'utilisation au près des fabricants.

Par contre si notre but se concentre sur une production moins couteuse, les techniques de production en couches minces à base du silicium, CIGS sont dans ce cas meilleures.

Les installateurs et les concepteurs de système photovoltaïque doivent disposés d'une information relative aux impacts environnementaux générés par les modules PV tout au long de leurs cycles de vie, et de les évaluer dans un cadre comparable sur la base de leurs performances environnementales.

Nous avons présenté l'indentation instrumentée et les différentes méthodes d'analyse des données expérimentales, la méthode de Doener et Nix, la méthode d'Oliver et Pharr et la méthode de Fild et Swain. Anssi qu'un aperçu sur leurs limites d'utilisations.

Si les techniques d'analyse des données expérimentales d'indentation donnent des résultats acceptables pour des matériaux massifs, leurs applications aux matériaux revêtus en vue de mesurer uniquement les propriétés du film a été que récemment démontrés, pour notre étude expérimentale nous utilisons la méthode d'Oliver et Pharr, pour l'analyse des données de nano indentation.

L'étude de la dureté des matériaux est très importante, elle est basée sur leurs méthodes d'essai et permet de mesurer leur résistance mécanique. Ce chapitre permet d'avoir une connaissance objective des différents modèles de dureté (mono et multicouches).La loi des mélanges des aires ou des volumes constituant l'empreinte laissée par l'indenteur reste la base de tous les modèles.

Le modèle multicouche de Rahmoun et Iost adapté à l'indentation Berkovich sera utilisé lors de notre étude expérimentale, il nous permettra de calculer la dureté de chacune des couches constituant la cellule solaire à base de CIGS, Ce même modèle peut être étendu pour la détermination de leurs module de Young.

Le modèle JH modifié pour l'indenteur Berkovich a été utilisé pour extraire la dureté des différentes couches élémentaire constituant une cellule solaire CIGS. Comme prévu, la

couche Mo présente de bonnes propriétés mécaniques, ce qui renforce son choix en tant que contact arrière commun pour les cellules à couche mince. Le revêtement CIGS était poreux ou avait un comportement faible. On pourrait attribuer les propriétés mécaniques comparables des couches ZnO, ZnOS et AZO à la similarité de leurs microstructures. Le modèle de Rahmoun et Iost a été utilisé pour la détermination des propriétés mécaniques des structures multicouches. Le modèle multicouche permet en première approximation de calculer les propriétés mécaniques de chacune des couches déposées. L'accord avec les propriétés individuelles de chaque couche (mesure effectuée la couche étant déposée sur un substrat de verre) est bonne, mis à part les propriétés de AZO qui sont supérieures. A expliquer par la microstructure.

La meilleure cellule CIGS standard donne un rendement acceptable de 11.82%, ce qui signifie que nos cellules sont opérationnelles. La densité du courant est relativement élevée (parce que aucune couche antireflet n'a été utilisée) et la tension de circuit ouvert limitée. Les impuretés métalliques sont l'un des facteurs limitant le rendement des cellules.

Notre première tentative de fabrication de cellules solaires CIGS à pulvérisation complète avec ZnOS comme couche tampon a échoué, même si la composition  $x$  de la couche tampon d'oxysulfure de zinc ( $ZnS_xO_{1-x}$ ) a été réglée de 0 à 1.



## **Publication**

*Investigations on the mechanical properties of the elementary thin films composing a  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  solar cell using the nanoindentation technique*

*Thin Solid Films 633 (2017) 71–75*



# Investigations on the mechanical properties of the elementary thin films composing a $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ solar cell using the nanoindentation technique



Hocine Yacine Abib<sup>a,b,\*</sup>, Alain Iost<sup>c</sup>, Alex Montagne<sup>c</sup>, Khadidja Rahmoun<sup>a</sup>, Boubakeur Ayachi<sup>b</sup>, Jean-Pierre Vilcot<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Material and Renewable Energies Research Unit URMER, University of Tlemcen Abou Bakr Belkaid, BP 119, Tlemcen 13000, Algeria

<sup>b</sup> Electronic, Microelectronics and Nanotechnology Institute IEMN, UMR 8520, - Avenue Poincare, - CS 60069 59652 Villeneuve d'Ascq cedex, France

<sup>c</sup> Mechanics, Surfaces and Materials Processing - MSMP, Arts et Métiers Paris Tech, - Lille Campus, 8, Boulevard Louis XIV, 59046 Lille, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 15 May 2016

Received in revised form 18 October 2016

Accepted 4 November 2016

Available online 5 November 2016

### Keywords:

Copper indium gallium selenide

Solar cells

Mechanical properties

Hardness

Young's modulus

Nanoindentation

## ABSTRACT

In this investigation, the mechanical properties of the different layers composing a  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) based solar cell were studied. Magnetron sputtering technique was used for the deposition of these layers except for the cadmium sulphide (CdS) layer which was deposited using chemical bath deposition process. We performed several indentation tests on the individual layers, i.e. molybdenum (Mo) back contact layer, CIGS absorber layer, CdS and alternative zinc sulphide oxide (ZnOS) buffer layers, and zinc oxide (ZnO)-AZO (aluminium-doped zinc oxide) transparent window layer; all were deposited on glass substrates. We report the values of the hardness ( $H$ ) and of the Young's modulus ( $E$ ) for each material, using indentation tests and an analytical model. The Mo layer remained the hardest and the most rigid, with  $H = 8.7$  GPa and  $E = 185$  GPa, while the CIGS layer has shown poor mechanical properties with  $H = 3$  GPa and  $E = 58$  GPa. On the other hand, the observed similarity in mechanical properties of the ZnO and ZnOS layers might be attributed to the similarity of their microstructures.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) based solar cell has been intensively investigated, but only a few works so far have reported on their mechanical properties [1,2]. The mechanical holding of the different layers composing a CIGS based solar cell is believed to highly affect the longevity of this cell. Therefore, studying fundamental mechanical properties of the different layers composing a CIGS solar cell is a real need. Nanoindentation is a well-known method for materials characterization and has a considerable interest in the field of thin films. Its principle lies in pressing a very small and hard tip of known geometry and mechanical properties, also called indenter, on the surface of the material to be characterized. The resulting imprint is used to deduce the mechanical properties of the investigated material. We used this method to determine the value for data of the hardness ( $H$ ) and of Young's modulus ( $E$ ) in the different elementary layers composing a CIGS based solar cell, i.e. molybdenum (Mo) back contact layer, CIGS absorber layer, cadmium

sulphide (CdS) and alternative zinc sulphide oxide (ZnOS) buffer layers, and zinc oxide (ZnO) and aluminium-doped zinc oxide transparent (AZO) window layers.

The details of sample preparation technique and nanoindentation experiment are given in Section 2. Section 3 presents the Jönsson and Hogmark (JH) model [3] that has been used to interpret the raw experimental data and Section 4 gives the extracted values for hardness and Young's modulus for each layer.

## 2. Experimental procedure

### 2.1. Samples preparation

Prior to the deposition process, the 2-in. soda lime glass substrates (SLG) were chemically cleaned with acetone, ethanol and deionised water in an ultrasonic bath for 10 min, each step, and were then dried under  $\text{N}_2$  flux, before being loaded into the sputtering machine (Alliance-Concept CT200). To prevent any contamination of the thin films caused by residual gas, the deposition chamber was initially pumped down to  $2.93 \times 10^{-4}$  Pa. All sputtered thin films were deposited using an Ar flux of 10 sccm while deposition pressures were controlled using a butterfly valve. The 500 nm-thick Mo layer was deposited using the DC magnetron sputtering mode. The 2.5  $\mu\text{m}$ -thick CIGS layer was pulsed DC-sputtered without an intentional heating from a single

\* Corresponding author at: Material and Renewable Energies Research Unit URMER, University of Tlemcen Abou Bakr Belkaid, BP 119, Tlemcen 13000, Algeria.

E-mail addresses: [hocine.abib@iemn.univ-lille1.fr](mailto:hocine.abib@iemn.univ-lille1.fr) (H.Y. Abib), [alain.iost@ensam.eu](mailto:alain.iost@ensam.eu) (A. Iost), [alex.montagne@ensam.eu](mailto:alex.montagne@ensam.eu) (A. Montagne), [k\\_rahmoun@mail.univ-tlemcen.dz](mailto:k_rahmoun@mail.univ-tlemcen.dz) (K. Rahmoun), [boubakeur.ayachi@etudiant.univ-lille1.fr](mailto:boubakeur.ayachi@etudiant.univ-lille1.fr) (B. Ayachi), [jean-pierre.vilcot@iemn.univ-lille1.fr](mailto:jean-pierre.vilcot@iemn.univ-lille1.fr) (J.-P. Vilcot).

quaternary CIGS target; after the film deposition, a recrystallization annealing process was carried at atmospheric pressure, under  $N_2$  atmosphere at about  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , using a rapid thermal annealing furnace (JetFirst|IPELEC 200). The 50 nm-thick CdS layer was deposited using a chemical bath deposition process, while the 60 nm-thick  $ZnS_xO_{1-x}$  layer was deposited at room temperature using co-sputtering from two targets: ZnO and ZnS. The 50 nm and 300 nm-thick ZnO and AZO layers were RF-sputtered from ZnO target and 3% in weight  $Al_2O_3$ -doped ZnO target, respectively. The thickness of each layer was deduced from surface profilometry measurements (DektakXT stylus surface profiler). The deposited layers morphology and cross section were observed using field emission gun-scanning electron microscope (FEG-SEM, Zeiss Ultra 55). The crystalline structure of the layers was analysed with X-ray Diffraction (XRD) equipment (Rigaku SMARTLAB) in Bragg-Brentano mode with  $Cu\text{-K}\alpha$  radiation.

## 2.2. Nanoindentation experiment

Indentation tests were performed using an XP instrument (MTS, USA) equipped with a Berkovich diamond tip. A minimum of nine indents have been performed on each sample. The nanoindenter worked in strain-rate controlled mode, set at the constant value of  $0.05\text{ s}^{-1}$ . Tests were performed using the CSM (Continuous Stiffness Measurement) mode [4], allowing a continuous characterization of  $H$  and  $E$  during the indentation process. The indenter reached a maximum penetration depth of at least the thickness of the film plus 300 nm in order to observe the influence of the substrate. Neighbouring indents were spaced by 35 times the maximal penetration depth, to avoid interactions. The calibration for the Berkovich indenter was performed by means of a fused silica standard. A constant value of the elastic modulus of approximately 72 GPa was obtained when reached above 10 nm of penetration depth, taking into account the surface effect and the indenter imperfections. Considering respectively the empirical 10% and the 1% rule of thumb for the indentation depth of coating for hardness and for modulus determination, it seemed difficult to get the correct values of some of the thin films elaborated in this study. For these materials, even for small indentation depths, the mechanical properties depend on the coating and on the substrate effect. For this reason we used a JH model [5], previously developed in order to determine these influences depending on the indented depth, from where the indentation with the greater indentation depth are an indication of the substrate mechanical properties.

## 3. Theory

The JH model [3] was used to calculate the film hardness when the indenter penetration is influenced by the substrate. The composite hardness  $H_c$  that represents both the contribution of the film and of the substrate, is given by the area law of mixture:

$$H_c = \frac{A_f}{A} H_f + \frac{A_s}{A} H_s \quad (1)$$

With

$$\frac{A_f}{A} = \frac{2Ct_f}{h} - \frac{C^2t_f^2}{h^2} \quad (2)$$

where  $h = h_f + h_s$  represents the total indentation depth;  $A_f$  and  $A_s$  respectively represents the film and substrate areas transmitting the mean contact pressure;  $H_f$  the film hardness;  $H_s$  the substrate hardness;  $A = A_f + A_s$  is the total indented area, and  $t_f$  the film thickness.

The geometrical constant,  $C$ , depends on the behaviour of the film material under indentation and also depends on the indenter geometry [3,6]. Employing a Berkovich indenter,  $C = 0.0915$  if the film undergoes fracture under indentation loading,  $C = 0.1746$  if the film undergoes

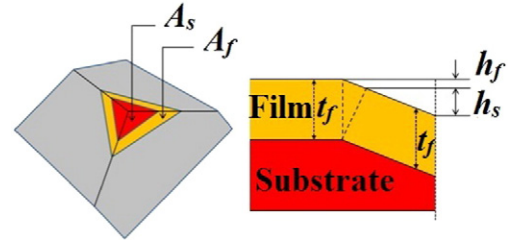


Fig. 1. Schematic representation the plastic deformation of a film coated on substrate.  $h = h_f + h_s$  is the total indentation depth,  $A_f$  and  $A_s$  respectively the film and substrate area transmitting the mean contact pressure,  $A = A_f + A_s$  the total indented area and  $t_f$  the film thickness.

plastic deformation, and  $C = 1$  in a confined contact situation [5]. Fig. 1 represents the model when the film is plastically strained to match the shape of the Berkovich diamond tip.

Combining Eq. (1) with Eq. (2) gives:

$$H_c = \left( 2 \frac{Ct_f}{h} - \frac{C^2t_f^2}{h^2} \right) H_f + \left( 1 - 2 \frac{Ct_f}{h} + \frac{C^2t_f^2}{h^2} \right) H_s \quad (3)$$

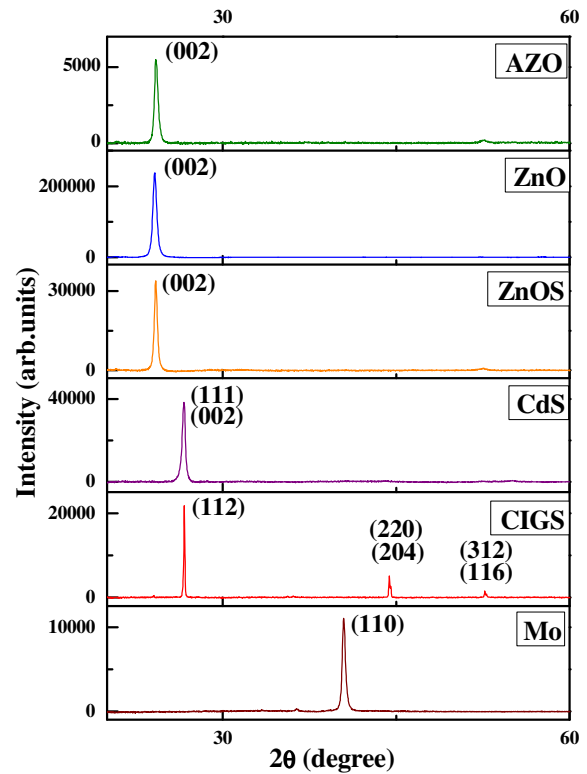


Fig. 2. XRD patterns of the layers (Mo, CIGS, CdS, ZnOS, ZnO and AZO).

Table 1

Crystallographic structure and preferred orientation of the layers (Mo, CIGS, CdS, ZnOS, ZnO and AZO).

Layer material	Crystallographic structure	Preferred orientation
Mo	Cubic	(110)
CIGS	Chalcopyrite (tetragonal)	(112)
CdS	Cubic	(111)
	Wurtzite	(002)
ZnOS	Wurtzite	(002)
ZnO	Wurtzite	(002)
AZO	Wurtzite	(002)

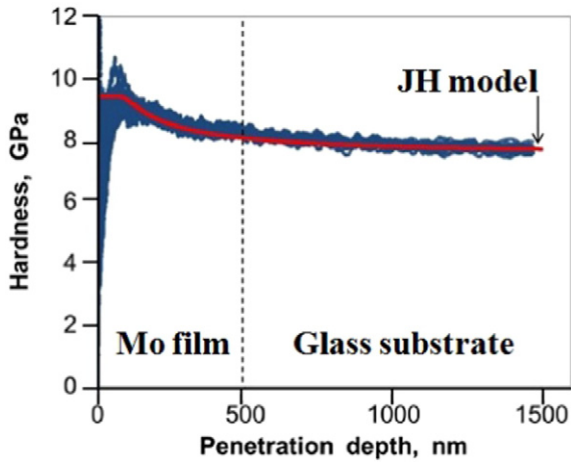


Fig. 3. Hardness variation versus the penetration depth for the 500 nm Mo film on SLG substrate. The solid line corresponds to the interpretation of the experimental results by the JH model.

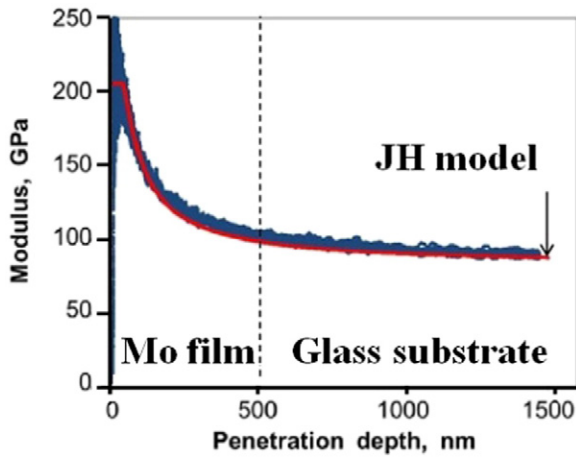


Fig. 4. Young's modulus variation with the penetration depth for the 500 nm Mo film on SLG substrate. The solid line corresponds to the interpretation of the experimental results by the JH model.

$A_s/A$  must be in the range of 0 to 1 [6,7]. For example, if the indentation depth is lower than the seventh of the film thickness, then  $A_f = A$ ;  $A_s = 0$  and therefore  $H_c = H_f$ . This model was generalised to multi-layers materials [5,8,9].

The same model was used to determine the modulus of each layer, considering  $C$  as a variable depending on the material. This constant was lower than the value used for the determination of the hardness, since the elastic zone extended further than the plastic zone.

#### 4. Results and discussions

XRD analyses were performed in order to check out the crystalline structure and orientation, as well as the composed phases, of each thin film. All thin films were found to be a highly oriented single phase, as shown in Fig. 2. The observed preferred orientation was attributed to both the sputtering technique and to the plans energy. The crystallographic structure and orientation of each thin film are summarized in Table 1.

We used nanoindentation tests to determine the hardness and the Young's modulus of the SLG substrate, the glass has a reverse indentation size effect being attributed to cracking [10], afterwards the model was applied to extract the film's data values  $H$  and  $E$ .

The 500 nm Mo layer coated on SLG substrate is highly uniform and presents a columnar crystal structure, the Mo layer shows good mechanical properties, in agreement with the model for ductile behaviour, which can vary depending on the type of substrate and on the thickness of the layer [11,12]. Figs. 3 and 4 show respectively the evolution of the Mo's  $H$  and  $E$  with penetration depth, according to the model. The same procedure has been applied for each of the other layers and Table 2 shows the results  $H$  and  $E$  for all materials used in this study.

We observed a small pop-in on the CIGS force-displacement curve presented in Fig.5, for a load of  $320 \pm 20$  mN and a displacement of  $2100 \pm 70$  nm; other pop-ins are visible at 700 mN- 3000 nm, 1200 mN-3800 nm and 1600 mN-4300 nm. The CIGS coating with a compact morphology is either porous (Figs. 6b and 7b) or has a weak behaviour. CIGS's  $H$  and  $E$  increased with an increasing annealing temperature Table 2. During the early stage of penetration, the coating was confined between the indenter and the substrate and was compacted (work-hardening) until that the tip of the indenter came close to the substrate,  $H$  increased then to 4.45 GPa. From a penetration

Table 2  
Value of the hardness and Young's modulus for the different materials.  $H$ : Hardness,  $E$ : Young's modulus.

Layer material	Thickness $t_f$ (nm)	This work		From literature		(Substrate type, deposition technique, annealing temperature if any)	
		$H_f$ (GPa)	$E_f$ (GPa)	$H_l$ (GPa)	$E_l$ (GPa)		
SLG substrate	$10^6$	7.5	77	5.37	72	(SLG)	[21]
				5.5–11.2	/	(SLG)	[22]
Mo	500	8.7	185	8.3–11.5	110–170	(Polyimide, sputtering, 698 K)	[9]
				6–11	110–320	(Titanium, sputtering)	[10]
CIGS	2500	3–4.45	58	29–75	29–75	(Mo, co-evaporation)	[2]
				0.7–1.53	64.3–73.4	(Polyimide, sputtering, 698 K)	[9]
				0.7–2.2	35–75	(Glass, co-evaporation, 673–773 K)	[12]
					$70.4 \pm 6.5$	(SLG, co-evaporation, 823 K)	[23]
					$68.9 \pm 12.4$	(SLG, sputtering, 823 K)	[23]
CdS	50	2.8	30	1.87–2.37	28.2–40.11	(Glass, CBD, 573 K)	[14]
ZnO	50	5.5	100	4.95–7.8	/	(Sapphire, epitaxy)	[16]
				8	110	(Polyester, sputtering)	[17]
				9.2–7.2	168.6–139.5	(Silicon, ALD, 573–773 K)	[18]
				$5 \pm 0.1$	$112 \pm 4.7$	(Bulk ZnO single crystals)	[24]
				4–6	68–125	(Silicon, sputtering)	[25]
ZnOS	60	5.5	100	/	/		
AZO	300	8.4	110				
					29–75	(Mo, co-evaporation)	[2]
				6.8–11.6	94.7–127.6	(Glass, sputtering, 573–773 K)	[19]
				7.4–8.7	97.7–107	(PET, sputtering)	[20]
				10.2	130	(Glass, sputtering)	[26]
				1.76–5.11	28.7–628.9	(ITO, sputtering)	[27]

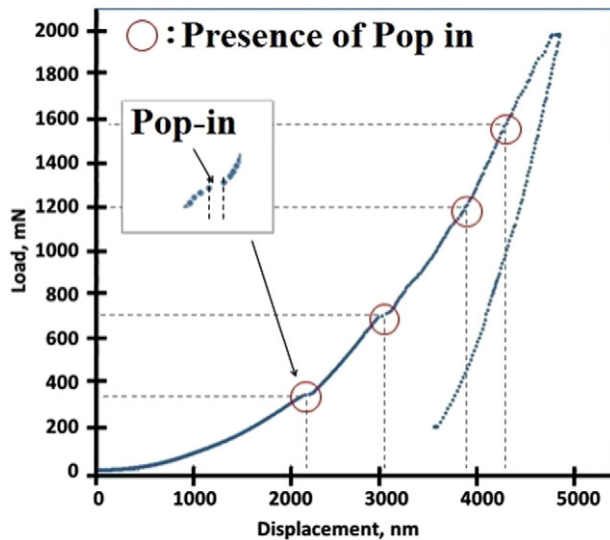


Fig. 5. A typical loading-unloading curve obtained for 2.5  $\mu\text{m}$  CIGS layer deposited on SLG substrate. Pop-ins are visible at a load of  $320 \pm 20$  mN and a displacement of  $2100 \pm 70$  nm, 700 mN–3000 nm, 1200 mN–3800 nm and 1600 mN–4300 nm.

depth of about 2300 nm, the substrate begins to interact and the measured resulting in an increase of the H value. This behaviour is similar to that observed for ductile coatings deposited on hard substrates [5, 13] for hardness and Young's modulus. Fig. 6 shows the layers surface morphology and Fig. 7 shows their cross-section. Simultaneously the loss of cohesion of the coating to the substrate appeared which was visible on the residual fingerprint and could be associated to pop-in for a load of  $320 \pm 20$  mN and a displacement of  $2100 \pm 70$  nm.

CdS film has an elasto-plastic behaviour and it was very difficult to distinguish its morphology from the cross-sectional view in Fig. 7c. Moreover, the annealing process could have strongly affected its

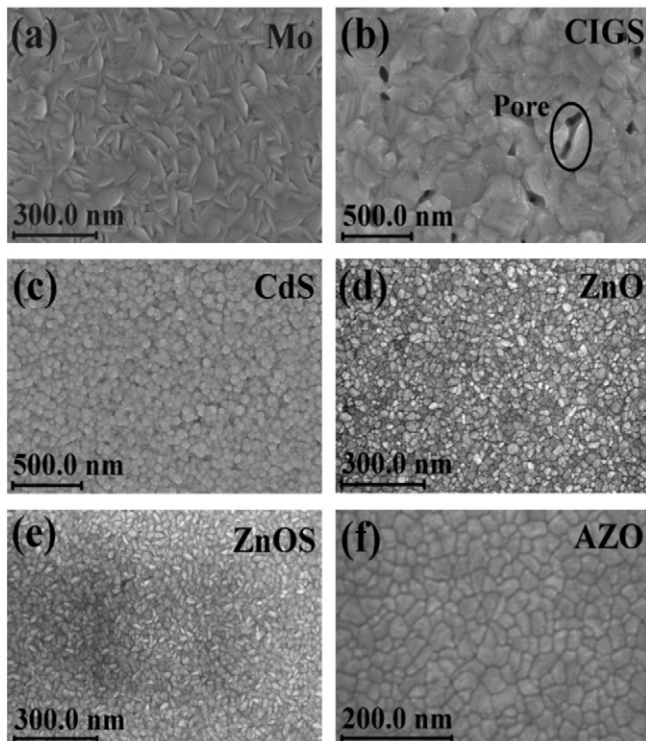


Fig. 6. SEM pictures of surface morphology for the different investigated materials: a) Mo, b) CIGS, c) CdS, d) ZnO, e) ZnOS and f) AZO.

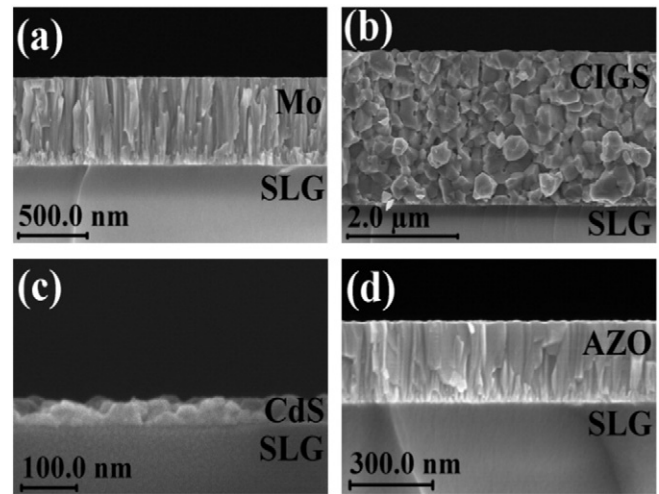


Fig. 7. SEM cross-sectional views of main layers: a) Mo, b) CIGS, c) CdS and d) AZO (similar views are obtained for all ZnO based materials and are not reproduced here).

crystallization, the surface morphology, and its microstructure, reducing the crystalline defects and the micro strains on the film [14] and would potentially improve its mechanical properties.

As predicted by Thornton's model [15], a low temperature sputtering deposition resulted in a columnar structure for the deposited material which is clearly seen on Fig. 7a, b and d. A similar morphology as well as an almost comparable composition of the ZnO and ZnOS layers explains the identical mechanical properties obtained. ZnO thin films deposited on polyester or sapphire substrates have the same mechanical properties, nevertheless ZnO layer's H and E decreased during the annealing process Table 2. AZO layer has presented almost the same hardness than the ZnO and the ZnOS layers, annealing increases hardness and Young's modulus of AZO thin film Table 2.

## 5. Conclusion

The JH model [3] was used to extract the hardness of the different elementary material layers constituting a CIGS solar cell. As expected, the Mo layer exhibited good mechanical properties, reinforcing its choice as a common back contact for thin film cells. The CIGS coating was either porous or had a weak behaviour. One might attribute the comparable mechanical properties of the ZnO, ZnOS and AZO layers to the similarity of their microstructures.

In a near future, tests of the mechanical properties of multilayer structure as well as of those of the entire cell will be performed in order to establish a multilayer model and to study the influence of the layers in relation to one another, and these ad hoc tools will be presented.

## Acknowledgements

This work was partly supported by the French RENATECH network.

## References

- [1] T.H. Fang, Y.J. Hsiao, C.H. Lu, in: T.H. Meen, S. Prior, D. Kin-Tak Lam (Eds.), *Innovation, Communication and Engineering*, CRC Press, ISBN: 978-1-138-00117-6, 2014.
- [2] T.H. Fang, Y.J. Hsiao, S.H. Kang, Mechanical characteristics of copper indium gallium diselenide compound nanopillars using in situ transmission electron microscopy compression, *Scr. Mater.* 108 (2015) 130–135.
- [3] B. Jönsson, S. Hogmark, Hardness measurement of thin films, *Thin Solid Films* 114 (1984) 257–269.
- [4] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 3–20.
- [5] K. Rahmoun, A. Iost, V. Keryvin, G. Guillemot, N.E. Chabane Sari, A multilayer model for describing hardness variations of aged porous silicon low-dielectric-constant thin films, *Thin Solid Films* 518 (2009) 213–221.

- [6] A. Iost, R. Bigot, Hardness of coatings, *Surf. Coat. Technol.* 80 (1996) 117–120.
- [7] G. Guillemot, A. Iost, D. Chicot, Comments on the paper "Modification of composite hardness models to incorporate indentation size effects in thin films", D. Beegan, S. Chowdhury, M.T. Laugier, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3813–3817, *Thin Solid Films* 518 (2010) 2097–2101.
- [8] E.S. Puchi-Cabrera, M.H. Staia, A. Iost, Modeling the composite hardness of multilayer coated systems, *Thin Solid Films* 578 (2015) 53–62.
- [9] E.S. Puchi-Cabrera, M.H. Staia, A. Iost, A description of the composite elastic modulus of multilayer coated systems, *Thin Solid Films* 583 (2015) 177–193.
- [10] H. Li, R.C. Bradt, The effect of indentation-induced cracking on the apparent micro hardness, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 1065–1070.
- [11] Y.C. Lin, X.Y. Peng, L.C. Wang, Y.L. Lin, C.H. Wu, S.C. Liang, Residual stress in CIGS thin film solar cells on polyimide, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 25 (2014) 461–465.
- [12] S.M. Deambrosio, E. Miorin, F. Montagner, V. Zin, M. Fabrizio, M. Sebastiani, F. Massimi, E. Bemporad, Structural, morphological and mechanical characterization of Mo sputtered coatings, *Surf. Coat. Technol.* 266 (2015) 14–21.
- [13] B. Arrazat, V. Mandrillon, K. Inal, Nanoindentation de couches dures ultra minces de ruthénium sur Or, *Mater. Tech.* 99 (2011) 245–252.
- [14] E. Yücel, O. Şahin, Effect of pH on the structural, optical and nanomechanical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition, *Ceram. Int.* 42 (2016) 6399–6407.
- [15] J.A. Thornton, Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, *Vac. Sci. Technol.* 11 (1974) 666.
- [16] V.A. Coleman, J.E. Bradby, C. Jagadish, Mechanical properties of ZnO epitaxial layers grown on a- and c-axis sapphire, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 203105s.
- [17] K.A. Sierros, D.A. Banerjee, N.J. Morris, D.R. Cairns, I. Kortidis, G. Kiriakidis, Mechanical properties of ZnO thin films deposited on polyester substrates used in flexible device applications, *Thin Solid Films* 519 (2010) 325–330.
- [18] C.Y. Yen, S.R. Jian, G.J. Chen, C.M. Lin, H.Y. Lee, W.C. Ke, Y.Y. Liao, P.F. Yang, C.T. Wang, Y.S. Lai, J.S.C. Jang, J.Y. Juang, Influence of annealing temperature on the structural, optical and mechanical properties of ALD-derived ZnO thin films, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 7900–7905.
- [19] S.R. Jian, Y.Y. Lin, W.C. Ke, Effects of thermal annealing on the structural, electrical and mechanical properties of Al-doped ZnO thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering, *Sci. Adv. Mater.* 5 (2013) 7–13.
- [20] R.C. Chang, T.C. Li, C.W. Lin, Influence of various thickness metallic interlayer's on opto-electric and mechanical properties of AZO thin films on PET substrates, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3732–3737.
- [21] N. Bouaouadja, M. Madjoubi, M. Kolli, C. Bousbaa, M. Hamidouche, Etude des possibilités d'amélioration de la transmission optique d'un verre sodocalcique érodé par sablage, *Verres Céramiques et Composites* 1 (2011) 43–51.
- [22] C.R. Kurkjian, G.W. Kammlott, M.M. Chaudhri, Indentation behavior of soda-lime silica glass, fused silica and single-crystal quartz at liquid nitrogen temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 737–744.
- [23] S. Luo, J.H. Lee, C.W. Liu, J.M. Shieh, C.H. Shen, T.T. Wu, D. Jang, J.R. Greer, Strength, stiffness, and microstructure of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films deposited via sputtering and co-evaporation, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 011907.
- [24] S.O. Kucheyev, J.E. Bradby, J.S. Williams, C. Jagadish, Mechanical deformation of single-crystal ZnO, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 956–958.
- [25] T.H. Fang, W.J. Chang, C.M. Lin, Nanoindentation characterization of ZnO thin films, *Mater. Sci. Eng. A-452–453* (2007) 715–720.
- [26] Z. Yun, W. Yue, W.P. Fei, L.H. Yu, W.S. Yu, Optical and mechanical properties of transparent conductive Al-doped ZnO films deposited by the sputtering method, *Chin. Phys. Lett.* 29 (2012) 038103.
- [27] T.H. Fang, S.H. Kang, Surface and physical characteristics of ZnO:Al nanostructured films, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 113512.



**Résumé :** Notre but ultime est de développer un processus de dépôt par pulvérisation cathodique uniquement, pour l'élaboration des cellules solaires à base de CIGS. De plus, l'atteinte d'une empreinte environnementale réduite nous a conduits à retirer à la fois l'étape de sélénisation et le matériau de cadmium du processus de fabrication. Un procédé de dépôt original pour la couche absorbante (CIGS) sera présenté, il regroupe les trois principales lignes directrices, à savoir l'utilisation d'une seule cible quaternaire, l'absence du processus basé sur Se et un budget thermique limité. On croit que la tenue mécanique des différentes couches composant une cellule solaire à base de CIGS affecte fortement la longévité de cette cellule. Par conséquent, l'étude des propriétés mécaniques fondamentales des différentes couches composant une cellule solaire CIGS est un besoin réel. Suivant le modèle analytique de Jönsson et Hogmark, l'empreinte résultante de la nano indentation est utilisée pour déduire les propriétés mécaniques du matériau étudié. Nous avons utilisé cette méthode pour déterminer la valeur de la dureté (H) et du module de Young (E) des différentes couches élémentaires composant la cellule solaire à base de CIGS, à savoir la couche de contact arrière du molybdène (Mo), la couche absorbante (CIGS), la couche tampon de sulfure de cadmium (CdS) et des couches alternatives d'oxyde de sulfure de zinc (ZnOS) et finalement de la couche fenêtre composée des couches transparentes d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO). Chacune des couches est déposée séparément sur un substrat en verre sodocalcique. La technique de pulvérisation cathodique magnétron a été utilisée pour le dépôt de ces couches (à l'exception de la couche de sulfure de cadmium (CdS) qui a été déposée en utilisant un procédé chimique de dépôt de bain). La couche Mo est restée la plus dure et la plus rigide, avec  $H = 8,7$  GPa et  $E = 185$  GPa, tandis que la couche CIGS a montré de mauvaises propriétés mécaniques  $H = 3$  GPa et  $E = 58$  GPa. D'autre part, la similitude observée dans les propriétés mécaniques des couches ZnO et ZnOS pourrait être attribuée à la similarité de leurs microstructures. Le même travail a été reproduit sur des structures multicouches en utilisant le modèle analytique de Rahmoun et Iost.

**Abstract :** Our ultimate goal is to develop a sputter deposition process only; for the development of CIGS-based solar cells. In addition, achieving a reduced environmental mark, led us to remove both the selenization step and the cadmium material from the fabrication process. An original deposition process for the absorbent layer (CIGS) will be presented; it brings together the three main guidelines, namely the use of a single quaternary target, the absence of the Se-based process and a limited thermal budget. The mechanical holding of the different layers composing a CIGS based solar cell is believed to highly affect the longevity of this cell. Therefore, studying fundamental mechanical properties of the different layers composing a CIGS solar cell is a real need. Following the analytical model of Jönsson and Hogmark, the resulting the resulting mark of the nano indentation is used to deduce the mechanical properties of the studied material. Magnetron sputtering technique was used for the deposition of these layers except for the cadmium sulphide (CdS) layer which was deposited using chemical bath deposition process. We performed several indentation tests on the individual layers, i.e. molybdenum (Mo) back contact layer, CIGS absorber layer, CdS and alternative zinc sulphide oxide (ZnOS) buffer layers, and zinc oxide (ZnO)-AZO (aluminium-doped zinc oxide) transparent window layer; all were deposited on glass substrates. We report the values of the hardness (H) and of the Young's modulus (E) for each material, using indentation tests and an analytical model. The Mo layer remained the hardest and the most rigid, with  $H = 8.7$  GPa and  $E = 185$  GPa, while the CIGS layer has shown poor mechanical properties with  $H = 3$  GPa and  $E = 58$  GPa. On the other hand, the observed similarity in mechanical properties of the ZnO and ZnOS layers might be attributed to the similarity of their microstructures. The same work has been reproduced on multilayer structures using the analytical model of Rahmoun and Iost.

**ملخص:** هدفنا الرئيسي هو تطوير عملية إيداع الطبقات الرقيقة بواسطة الرشاشة الكاثودية sputtering، لتطوير الخلايا الشمسية المستندة إلى CIGS. بالإضافة إلى ذلك، وحتى نصل إلى تحقيق أثر بيئي منخفض توجب علينا إزالة كل من خطوة Selenization ومواد الكاديوم من عملية التصنيع. سيتم تقديم عملية تصنيع أصلية وجديدة بالنسبة للطبقة الماصة (CIGS). تجمع بين المبادئ التوجيهية الثلاثة الرئيسية، وهي استخدام مصدر رباعي واحد، وعدم وجود عملية قائمة على أساس Se وميزانية حرارية محدودة. يُعتقد أن التمسك الميكانيكي للطبقات المختلفة المكونة للخلايا الشمسية القائمة على CIGS يؤثر بشكل كبير على طول عمر هذه الخلايا. لذلك، فإن دراسة الخصائص الميكانيكية الأساسية للطبقات المختلفة التي تتكون منها خلايا CIGS الشمسية هي حاجة حقيقية. إتباعاً للنموذج التحليلي لجونسون وهوجمارك، يتم استخدام العلامة الناتجة عن nanoindentation لاستنتاج الخواص الميكانيكية للمادة المدروسة. تم استخدام تقنية Magnetron sputtering لتثبيت هذه الطبقات باستثناء طبقة كبريتيد الكاديوم (CdS) التي ترسبت باستخدام عملية ترسيب الحمام الكيميائي. أجرينا العديد من اختبارات nanoindentation على الطبقات الفردية، أي الموليبيدينوم (Mo) طبقة ملامسة للظهر، (CIGS) طبقة امتصاص، CdS، وطبقات أكسيد الكبريتيد الزنك (ZnOS) البديلة تمثل الطبقة العازلة، أكسيد الزنك (ZnO) وأكسيد الزنك مخدر الألومنيوم طبقة (AZO) نافذة شفافة؛ تم إيداع كل طبقة منفردة على ركيزة زجاجية. نقوم بالإبلاغ عن قيم الصلابة (H) ومعامل (Young E) لكل مادة، باستخدام nanoindentation. بقيت طبقة Mo الأكثر صلابة، مع  $H = 8.7$  GPa و  $E = 185$  GPa، في حين أظهرت طبقة CIGS خواص ميكانيكية سيئة مع  $H = 3$  GPa و  $E = 58$  GPa. من ناحية أخرى، قد يعزى التشابه الملحوظ في الخواص الميكانيكية لطبقات ZnO و ZnOS إلى التشابه في الهياكل المجهرية الخاصة بهم. تم استنساخ نفس العمل على هياكل متعددة الطبقات باستخدام النموذج التحليلي لرحمون وإيوست.