



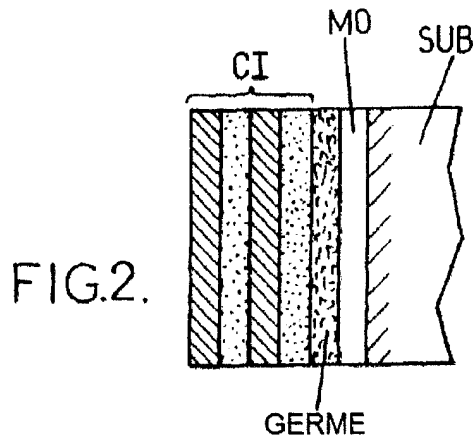
(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 34759 B1** (51) Cl. internationale : **H01L 21/02; H01L 21/36**
(43) Date de publication : **03.12.2013**

-
- (21) N° Dépôt : **36038**
(22) Date de Dépôt : **24.06.2013**
(30) Données de Priorité : **27.12.2010 EP 10306519.9**
(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2011/073401 20.12.2011**
(71) Demandeur(s) : **NEXCIS, 90 Avenue Célestin Coq Zone Industrielle F-13106 Rousset (FR)**
(72) Inventeur(s) : **GRAND, Pierre-Philippe ; JAIME FERRER, Jesus Salvador ; ROCHE, Emmanuel ; DELIGIANNI, Hariklia ; VAIDYANATHAN, Raman ; REUTER, Kathleen B. ; HUANG, Qiang ; ROMANKIW, Lubomyr ; MASON, Maurice ; ZUPANSKI-NIELSEN, Donna S.**
(74) Mandataire : **CABINET CHARDY**

-
- (54) Titre : **INTERFACE AMÉLIORÉE ENTRE UNE COUCHE DE MATÉRIAU À BASE D'ÉLÉMENTS DES GROUPES I-III-VI2 ET UN SUBSTRAT EN MOLYBDÈNE**
(57) Abrégé : La présente invention porte sur un procédé pour la fabrication d'une couche mince constituée d'un alliage d'éléments des groupes I-III-VI et ayant des propriétés photovoltaïques. Le procédé selon l'invention comprend des premières étapes consistant à : a) déposer une couche d'adaptation (MO) sur un substrat (SUB) et b) déposer au moins une couche (GERME) comprenant au moins des éléments des groupes I et/ou III, sur ladite couche d'adaptation. La couche d'adaptation est déposée dans des conditions de quasi-vide et l'étape b) comprend une première opération consistant à déposer une première couche d'éléments des groupes I et/ou III, dans les mêmes conditions que le dépôt de la couche d'adaptation, sans exposition de la couche d'adaptation à de l'air.

(54) Titre : INTERFACE AMELIOREE ENTRE UNE COUCHE DE MATERIAU A I-III-VI2 ET UN SUBSTRAT DE MOLYBDENE



(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une couche mince réalisée en alliage I-III-VI et ayant des propriétés photovoltaïques. Le procédé selon l'invention comprend des premières étapes : a) de dépôt d'une couche d'adaptation (MO) sur un substrat (SUB), b) de dépôt d'au moins une couche (GERME) comprenant au moins les éléments I et/ou III, sur ladite couche d'adaptation. La couche d'adaptation est déposée dans des conditions proches du vide et l'étape b) comprend une première opération de dépôt d'une première couche d'éléments I et/ou III, dans les mêmes conditions que le dépôt de la couche d'adaptation, sans exposer à l'air la couche d'adaptation.

DIS SEPTIEME ET DERNIER FEUILLET
DUPLICATA CONFORME A L'ORIGINAL
RABAT, 68

03 DEC 2013

La présente invention concerne le domaine de la fabrication de composés I-III-VI en couches minces, par exemple pour des applications photovoltaïques.

Dans ces composés, avec une stœchiométrie avoisinant I-III-VI₂ :

- l'élément I issu du premier groupe du tableau périodique des éléments peut être le cuivre (ou également l'argent, voire un mélange de ces éléments),

- l'élément III issu du troisième groupe peut être l'indium, le gallium, l'aluminium ou un mélange de ces éléments, et

- l'élément VI issu du sixième groupe peut être le sélénium, le soufre ou un mélange de ces éléments.

Un tel composé a globalement une structure cristallographique de type chalcopyrite.

Ce composé en particulier présente d'excellentes propriétés photovoltaïques. Il peut ensuite être intégré sous forme de couche mince active dans des cellules photovoltaïques, en particulier dans les panneaux solaires.

Une technique bon marché de dépôt d'une telle couche mince sur de grands substrats (par exemple 30 x 60 cm²) implique le plus souvent un dépôt chimique et, plus particulièrement, un dépôt par électrolyse. Le substrat (par exemple une couche mince de molybdène sur du verre) devant recevoir le dépôt de la couche mince est disposé sur la surface d'une électrode immergée dans un bain électrolytique composant des sels de l'élément I et/ou de l'élément III et/ou de l'élément VI. Une tension est appliquée à l'électrode (par rapport à une électrode de sulfate de mercure de référence) afin de mettre en œuvre le dépôt.

Le procédé de fabrication de la totalité du produit de cellule solaire peut en outre comprendre des étapes de dépôt de couches supplémentaires (telles qu'une couche de ZnO transparente, des couches de contact, etc.).

Les cellules solaires à base du matériau dit « CIGS » (« CIGS » pour Cuivre (Cu), Indium (In) et/ou Gallium (Ga) et Soufre (S) et/ou Sélénium (Se)) comprennent ainsi un substrat ou contact arrière pour la collecte des électrons générés par l'effet photovoltaïque. Un substrat typique est composé d'une feuille de verre ou de métal, et d'au moins une couche conductrice déposée sur sa surface. La couche conductrice la plus courante utilisée dans l'art antérieur est le molybdène (Mo).

Comme décrit plus en détail ci-après, dans un mode de réalisation, l'élément VI (S et/ou Se) peut être ajouté à une ou plusieurs couches de matériau I-III grâce à un traitement thermique dans une atmosphère au soufre et/ou au sélénium, pour obtenir une couche ayant la stœchiométrie I-III-VI₂ souhaitée. Cette étape est appelée « sulfuration » ou « sélénisation » ci-après.

Un des problèmes principaux observés dans l'art antérieur pour les procédés impliquant une électrodéposition de couches de I-III-VI₂ (ou I-III) est le manque d'adhérence entre le substrat de Mo et ces couches. Le manque d'adhérence diminue fortement la collecte d'électron au niveau du contact arrière et réduit ainsi la performance des cellules solaires.

En fait, la surface du substrat de molybdène montre un oxyde épars à certains emplacements et par conséquent la couche de Cu-In-Ga (S-Se) électroplaquée sur le dessus n'adhère pas bien dans les zones où le molybdène est oxydé.

A titre d'exemple, un mode de réalisation de l'art antérieur pour fabriquer une couche de CuInS₂ peut être constitué de :

- l'électrodéposition de cuivre (Cu) sur le substrat de molybdène,
- l'électrodéposition d'indium (In) sur la couche de cuivre, et
- l'application d'un recuit thermique afin d'entremêler le cuivre et l'indium dans une même couche et d'ajouter du soufre (S) afin de former enfin une seule couche homogène I-III-VI₂.

On a observé que des zones d'oxyde de molybdène (MoO_x) sont formées au niveau de l'interface entre la couche de Mo et la couche de Cu après le dépôt de la couche de Cu. Plus particulièrement, pendant la sulfuration au gaz H₂S, ces zones sont plus susceptibles de former des composés de sulfite de cuivre (Cu_xS). Un problème provoqué par cet effet est que les composés riches en cuivre ont tendance à diffuser vers l'extérieur et à migrer vers le dessus du matériau chalcopyrite, laissant

de grands écartements. Dans ces zones de vides, les composés riches en sulfure de cuivre ont diffusé vers l'extérieur. Cela peut s'expliquer par la présence de particules de composés riches en cuivre laissées dans ces zones. Les vides qui peuvent être observés sont appelés « vides Kirkendall » et se produisent en raison de la diffusion du cuivre en éloignement de ces zones.

La migration/diffusion vers l'extérieur du cuivre à travers l'indium ou le gallium est élevée, en raison du fait que ces matériaux (indium et gallium) sont des métaux liquides pendant le procédé de sulfurisation.

La présente invention vise à améliorer la situation.

A cette fin, l'invention propose un procédé de fabrication d'une couche mince réalisée en alliage I-III-VI et ayant des propriétés photovoltaïques,

l'élément I étant le cuivre, l'élément III étant l'indium et/ou le gallium et l'élément VI étant le soufre et/ou le sélénium,

le procédé comprenant des premières étapes :

- a) de dépôt d'une couche d'adaptation sur un substrat,
- b) de dépôt d'au moins une couche comprenant au moins les éléments I et/ou III, sur ladite couche d'adaptation.

Selon l'invention, ladite couche d'adaptation est déposée dans des conditions proches du vide et l'étape b) comprend une première opération de dépôt d'une première couche des éléments I et/ou III, dans les mêmes conditions que le dépôt de la couche d'adaptation, sans exposer à l'air ladite couche d'adaptation.

Par conséquent, la présente invention propose de créer une structure en couches de métal et un procédé qui, pendant la sulfurisation ou la sélénisation des couches, empêchera la création de vide au niveau de l'interface couche d'adaptation (par exemple molybdène)/couche I-III-VI₂.

De préférence, l'étape b) comprend ensuite une seconde opération de dépôt d'au moins une deuxième couche des éléments I et/ou III, par électrolyse.

De préférence, lesdites première et deuxième couches comprennent les éléments I et III et le procédé comprend en outre une étape :

- c) d'entremêlement des première et deuxième couches par un procédé de chauffage, pour former de façon avantageuse un alliage I-III.

De préférence, l'étape c) comprend une opération de recuit dans une atmosphère comprenant au moins un élément VI. Ce type de procédé est connu en tant que « sulfuration » ou « sélénisation ».

5 La couche d'adaptation comprend de préférence du molybdène (ou également du platine en variante).

Dans un mode de réalisation, la première couche mentionnée ci-dessus comprend du cuivre.

Son épaisseur est de préférence supérieure à 40 nm, tandis que la couche d'adaptation a par exemple une épaisseur autour de 600 nm.

10 De façon avantageuse, l'opération de dépôt de ladite deuxième couche est réalisée dans un bain d'électrolyse acide. L'acidité du bain peut ainsi corroder l'oxydation formée de la couche de germe elle-même.

La couche d'adaptation et la première couche peuvent être déposées par exemple par pulvérisation et/ou évaporation, de préférence dans une même machine.

15 Dans un mode de réalisation, lesdites première et deuxième couches comprennent à la fois du cuivre et de l'indium, et le rapport atomique entre la quantité de cuivre et la quantité d'indium est ainsi compris entre 1 et 2. Une stœchiométrie avantageuse est par exemple $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ tel que commenté ci-dessous.

20 Dans un mode de réalisation où une troisième couche est déposée sur la deuxième couche, lesdites première, deuxième et troisième couches comprennent à la fois du cuivre, de l'indium et du gallium, et les rapports atomiques entre les quantités de cuivre et la somme des quantités d'indium et de gallium sont ainsi compris entre 0,6 et 2.

25 La présente invention vise également une couche de composé I-III-VI électroplaquée déposée sur un substrat à travers une couche d'adaptation,

l'élément I étant le cuivre, l'élément III étant l'indium et/ou le gallium et l'élément VI étant le soufre et/ou le sélénium,

30 dans laquelle la couche d'adaptation et au moins une couche comprenant au moins les éléments I et III sont déposées dans des conditions proches du vide sans exposer à l'air ladite couche d'adaptation, et dans laquelle l'oxydation est réduite au niveau de l'interface entre la couche d'adaptation et la couche de composé I-III-VI d'un facteur d'au moins 10, par rapport à une structure d'une couche de composé I-III-VI électroplaquée déposée sur une couche d'adaptation sans déposer ladite

couche comprenant au moins les éléments I et III dans des conditions proches du vide.

On montrera, en référence à la figure 6 commentée ci-dessous, qu'un tel rapport de 10 peut être bien plus élevé.

5 La présente invention vise également un dispositif de cellule solaire comprenant une couche de composé I-III-VI électroplaquée selon l'invention.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à l'examen de la description détaillée ci-dessous et des dessins annexés dans lesquels :

10 - la figure 1 représente de façon schématique un bain électrolytique pour faire croître des couches par électrodéposition,

- la figure 2 représente de façon schématique la couche de germe sous une couche électrodéposée de I-III,

- la figure 3 est un diagramme représentant des propriétés de résistivité d'une couche de germe de cuivre par rapport à son épaisseur,

15 - la figure 4 représente la stabilité de réflectance par rapport à l'épaisseur de couche de germe de cuivre,

- la figure 5 représente l'effet de la régulation de température du substrat lorsqu'il est exposé à l'air après dépôt de la couche de germe, sur sa réflectance (par rapport à son oxydation),

20 - la figure 6 est un diagramme de SIMS (pour « Secondary Ion Mass Spectroscopy », soit la spectroscopie de masse des ions secondaires) représentant des quantités respectives d'atomes d'oxygène dans une couche de molybdène avec une couche de germe de cuivre déposée sur celle-ci (ligne pleine) et sans couche de germe (ligne en pointillés).

25 En se référant à la figure 1, un bain électrolytique BA peut comprendre des sels d'élément I et/ou d'élément III et/ou d'élément VI. Une tension est appliquée à l'électrode EL (par rapport à une électrode de sulfate de mercure de référence ME) afin de mettre en œuvre le dépôt.

30 Cependant, ces bains sont jugés instables en raison de la présence de l'élément VI dans le bain. Ainsi, le fait de faire croître une couche de stœchiométrie globale avoisinant I-III par exemple puis le traitement de la couche résultante par une alimentation ultérieure en élément VI peuvent être envisagés. Cependant, encore ici, la croissance de la couche I-III par électrolyse peut se révéler instable et en

particulier, la régulation de la stœchiométrie de l'alliage I-III dans la couche finale n'est pas assurée.

Il est par conséquent actuellement préféré de déposer une structure multicouche selon une séquence de couches élémentaires (par exemple une couche
5 d'élément I, puis une couche d'élément III, et facultativement une nouvelle couche d'élément I et une couche d'élément III, etc.), puis d'appliquer un traitement thermique (typiquement un recuit selon une séquence sélectionnée d'élévation, de maintien et d'abaissement de la température) afin d'obtenir une structure « entremêlée », par conséquent mélangée, de stœchiométrie I-III globale.

10 L'élément VI peut être fourni ultérieurement (par traitement thermique de sélénisation et/ou de sulfuration) ou au même moment que le recuit mentionné précédemment afin d'obtenir la stœchiométrie I-III-VI₂ souhaitée.

Les couches résultantes présentent des propriétés photovoltaïques satisfaisantes en conférant ainsi de bons rendements de cellules photovoltaïques
15 incorporant ces couches minces.

Plus particulièrement, en se référant maintenant à la figure 2, ces couches de I-III sont déposées sur une couche d'adaptation Mo entre le substrat SUB et les couches de I-III CI. La couche d'adaptation est généralement réalisée en un matériau métallique stable tel que le molybdène.

20 Afin d'empêcher l'oxydation de la couche d'adaptation (Mo) et de favoriser l'adhérence de la future couche de I-III-VI sur celle-ci, l'invention propose le dépôt d'une couche mince « de germe » Cu, In ou Ga ou couche « d'attaque » (désignée par « GERME » sur la figure 2), par-dessus la couche d'adaptation Mo (réalisée en molybdène ou en un alliage comprenant cet élément par exemple). Cette couche de
25 germe est déposée sous vide ou dans des conditions proches du vide (par exemple par technique de dépôt physique (par exemple en pulvérisant une cible à très basse pression) ou toute technique équivalente).

A la fois la couche d'adaptation Mo et la couche de germe GERME sont déposées dans des conditions de « vide » et en particulier sans exposition à l'air.

30 Après cette étape, d'autres couches éventuelles de I-III (désignées par couches CI sur la figure 2) sont déposées par exemple par électrolyse sur la couche de germe (qui est électriquement conductrice puisque Cu, In et Ga sont des métaux conducteurs).

Afin de garantir une interface robuste entre la couche de germe et les autres couches de I-III, une chimie de plaquage acide comprenant des sels de cuivre et/ou d'indium et/ou de gallium et/ou de tout autre matériau I, III, est de préférence utilisée par-dessus la couche de germe afin de graver les taches d'oxyde éventuelles situées sur la surface de dessus de la couche de germe. Il convient de noter ici que la plupart des solutions électrolytiques existantes de Cu, In, Ga pour l'électrolyse sont acides.

Des essais ont été réalisés avec une couche de cuivre en tant que couche de germe déposée sur une couche de molybdène.

Une interface Mo/Cu robuste est satisfaisante pour empêcher la création de vide Kirkendall mais afin d'améliorer davantage la morphologie de l'interface, un rapport entre des éléments I et III peut être optimisé. Par exemple, le cuivre (Cu) laissé au niveau de l'interface Mo/Cu devrait être régulé. On a identifié plus particulièrement qu'une quantité minimale de Cu nécessaire pour réagir avec de l'indium (In) et pour former une couche de $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ contribue à améliorer l'adhérence sur le Mo.

Afin de ralentir la diffusion de Cu dans l'élément III liquide (In ou Ga) pendant la sulfuration, une variante de procédé de fabrication est proposée ici, dans laquelle un premier alliage binaire de CuIn_2 est tout d'abord électroplaque puis converti en un second alliage $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ (et/ou CuGa_2 si le premier alliage comprend Ga). Ce second alliage est alors sulfurisé (ou sélénisé) afin de former une structure de chalcopirite de CuInS_2 sulfurisé (ou CuInSe_2 sélénisé).

Il convient de noter que le matériau I-III-VI de CuInGaSe_2 (ou Se) peut être obtenu par électroplaque d'un alliage de CuIn_2 sur une interface Mo/Cu suivi par l'électroplaque d'un alliage de CuGa_2 .

Exemples de modes de réalisation

En utilisant l'électrochimie, les dépôts de cuivre/indium/gallium présentent une grande pureté et une structure de grands grains spécialement après un recuit d'adoucissement. On peut faire correspondre les structures de grains de Cu et In, ce qui aboutit à une structure de grands grains pour le matériau de chalcopirite.

Afin d'empêcher l'oxydation du molybdène (Mo) et de promouvoir l'adhérence de Mo et de CuInGaSe_2 , une couche mince de germe de Cu ou In est déposée par-dessus le Mo dans un système sous vide. A la fois le Mo et le germe

sont déposés sous vide sans exposition à l'air, par exemple en utilisant une technique de dépôt telle qu'un dépôt en phase vapeur (ou « PVD »).

On a fabriqué des échantillons avec du Mo de 600 nm ayant une résistance à la traction et des germes de Cu de 40 nm sur du verre sodocalcique. Les cellules
5 dotées du Mo ayant une résistance à la traction ne présentaient aucune perte d'adhérence et affichaient un rendement de 9 à 10 %.

Les substrats (verres sodocalciques) sont de préférence préparés avant le dépôt en phase vapeur avec un laveur utilisant une solution détergente et des brosses multi-étages. Le verre est séché avec un flux d'air ultra pur. Cette maîtrise de la
10 contamination évite les défauts de surface éventuels qui aboutissent à des piqûres pendant l'étape de dépôt à sec.

Pour une compatibilité industrielle et une stabilité de procédé, on a observé que plus la couche de germe de Cu est épaisse, meilleure est la maîtrise des paramètres électriques de la totalité de l'empilement verre/Mo/Cu, particulièrement
15 en ce qui concerne l'uniformité de résistance de la feuille pour de grands substrats.

La couche de molybdène est constituée de plusieurs sous-couches de molybdène réalisées avec les mêmes ou différentes conditions de procédé de dépôt en phase vapeur (puissance, rapport de gaz). Une résistivité spécifique doit être optimisée afin de garantir la stabilité du film et en outre la stabilité des couches de
20 CIGS ou CIGSSe.

L'épaisseur minimale du germe de Cu est établie à 74 nm, ce qui est deux fois le chemin moyen des électrons dans le cuivre. En dessous de cette valeur, on observe une forte augmentation de la résistivité de la couche de germe de cuivre. En référence à la figure 3, pour une légère variation de l'épaisseur à travers le substrat
25 pendant le revêtement (revêtements habituels ayant une non-uniformité de 3 à 5 % à travers le substrat), la variation de résistance de la feuille peut être abaissée par une couche de germe de cuivre plus épaisse.

Avec une épaisseur de 80 nm, l'uniformité de la résistance de la feuille du contact arrière Mo/Cu s'avère meilleure que 5 %. Dans ce cas, l'empilement de
30 Mo/Cu peut être en dessous d'une résistivité spécifique (par exemple 12 uOhm.cm) si l'épaisseur de la couche de Mo est autour de 600 nm, fournissant ainsi des capacités pour faire croître des couches de I-III par électrodéposition.

La figure 4 montre que l'oxydation de la couche de cuivre est inférieure avec une épaisseur de 60 ou 80 nm au lieu de 40 nm. En fait, l'oxydation est détectée par la variation de luminosité de la couche. Le diagramme de la figure 4 montre que la réflectance est plus élevée après 20 minutes d'exposition à l'atmosphère (à une température de 21 °C, avec une humidité relative de 45 %).

On a également observé que l'empilement de Mo/Cu est très sensible à une exposition à l'atmosphère lorsqu'il fait chaud. La température du substrat lorsqu'il est exposé à l'air après le procédé de pulvérisation pendant l'étape de déchargement a une implication sur la réflectance mesurée sur la couche de Mo/Cu à une longueur d'onde de 560 nm. Plus particulièrement, en règle générale, les substrats revêtus ne devraient pas voir l'atmosphère de préférence à une température au-dessus de 70 °C, comme représenté sur la figure 5.

La figure 6 est un diagramme d'analyse par SIMS :

- d'une couche de Mo déposée par dépôt en phase vapeur (ligne en pointillés),
- d'un empilement de couche de Mo (déposée en phase vapeur), sous une couche de cuivre déposée en phase vapeur (ligne pleine).

Elle montre que l'oxygène dans la structure de Mo/Cu (dépôt en phase vapeur) est capturé par le cuivre plutôt que par le Mo. L'interface de germe de Mo/Cu (dépôt en phase vapeur) est quasiment exempte d'oxygène. En variante, la couche de Mo/Cu (électrolyse) comporte beaucoup d'oxygène au niveau de l'interface de Cu exposée à l'air. Plus particulièrement :

- la couche de Mo de l'empilement de Mo/Cu (dépôt en phase vapeur) comporte environ 20 fois moins d'oxygène que la couche de Mo,
- la sous-couche de Cu (dépôt en phase vapeur) sur le Mo comporte environ 50 fois moins d'oxygène que dans la couche normale de Mo.

Par conséquent, la sous-couche de Cu protège la couche de Mo de l'oxydation. L'oxyde de Cu peut être facilement éliminé par une solution pH acide qui peut être fournie par la plupart des bains d'électrolyse préexistants.

Enfin, la quantité réduite d'atomes d'oxygène (c'est-à-dire l'oxydation) que l'on trouve au niveau de l'interface entre la couche d'adaptation (Mo) et le composé I-III-VI à la fin de sa fabrication est une preuve de la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Par conséquent, l'invention vise également une couche de composé I-III-VI électroplaquée déposée sur un substrat à travers une couche d'adaptation, dans laquelle la couche d'adaptation et au moins une couche comprenant au moins les éléments I et III sont déposées dans des conditions proches du vide sans exposer à l'air ladite couche d'adaptation, et plus particulièrement, dans laquelle l'oxydation est réduite au niveau de l'interface entre la couche d'adaptation et la couche de composé I-III-VI d'un facteur d'au moins 10, par rapport à une structure d'une couche de composé I-III-VI électroplaquée déposée sur une couche d'adaptation sans déposer ladite couche comprenant au moins les éléments I et III dans des conditions proches du vide.

L'invention vise également un dispositif de cellule solaire comprenant une telle couche de composé I-III-VI électroplaquée.

Plus particulièrement, on a observé que l'adhérence entre la couche d'adaptation et la couche de composé I-III-VI réussit l'essai ISO-2409 (référence vendeur de l'essai 99C8705000). De plus, l'interface entre la couche de composé I-III-VI et la couche d'adaptation est quasiment exempte de vide.

L'effet de ces particularités est une amélioration de la conductivité de la surface de la structure formée.

Exemples de mode de réalisation

Exemple 1 : verre/Mo de 600 nm/Cu de 40 nm (sous vide) / citrate de Cu (électrolyse) / sulfate d'In (électrolyse) / citrate de Cu (électrolyse) / sulfate d'In (électrolyse)

On a électroplqué la couche de citrate de Cu tout en agitant une cellule à palette dans le bain d'électrolyse, avec une densité de courant de 5 mA/cm^2 pendant 51 secondes pour faire croître une couche ayant une épaisseur de 110 nm. On a électroplqué les couches de sulfate d'In avec une densité de courant de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ pendant 1 000 secondes pour faire croître des couches de 200 nm d'épaisseur (à un rendement de 70 %). On a électroplqué la seconde couche de citrate de Cu pendant 70 secondes et son épaisseur est de 150 nm.

Exemple 2 : verre/Mo de 600 nm/Cu de 40 nm (sous vide) / solution électrolytique de Cu Shipley® (couche 1) / sulfate d'In (couche 2) / solution électrolytique de Cu Shipley® (couche 3) / sulfate d'In (couche 4)

5 Couche 1 : chimie de Shipley 3001 de Cu, 15 mA/cm²,
21 secondes (épaisseur de 110 nm)

Couche 2 : sulfate d'In, 0,5 mA/cm², 1 000 secondes (épaisseur de 200 nm à un rendement de 70 %), anode de Pt,

Couche 3 : chimie de Shipley 3001 de Cu, 15 mA/cm²,
28 secondes (épaisseur de 150 nm)

10 Couche 4 : sulfate d'In, 0,5 mA/cm², 1 000 secondes (épaisseur de 200 nm à un rendement de 70 %), anode de Pt.

L'exemple 2 est préféré à l'exemple 1 car la structure de grands grains des couches de Cu électroplaquées à partir de la chimie de Shipley 3001 concorde avec la chimie d'indium, produisant de grands grains dans la couche de chalcopyrite. De plus, l'acidité du bain de cuivre de Shipley 3001 empêche l'oxydation de la surface de la couche de Cu déposée sous vide.

Exemple 3 : verre/Mo de 600 nm/Cu de 80 nm (sous vide) / Cu Enthone® (couche 1) / In Enthone® (couche 2)

20 Couche 1 : chimie de Cu Microfab SC, 15 mA/cm², 120 secondes (340 nm)

Couche 2 : In Heliofab 390, 15 mA/cm², 180 secondes (450 nm à un rendement de 70 %)

L'exemple 3 est un mode de réalisation préféré en raison de l'épaisseur efficace de la couche de germe de cuivre, qui empêche l'oxydation de l'interface avec le molybdène, selon un avantage de la présente invention. De plus, l'acidité du bain de cuivre Microfab SC empêche l'oxydation de la surface de la couche de Cu déposée sous vide.

Exemple 4 : verre/Mo de 600 nm/Cu de 80 nm (sous vide) / Cu Enthone® (couche 1) / In Enthone® (couche 2) / Ga Enthone® (couche 3)

Couche 1 : chimie de cuivre Microfab SC, 10 mA/cm², 25 secondes (70 nm),

Couche 2 : In Heliofab 390, 20 mA/cm², 60 secondes (380 nm),

Couche 3 : Ga Heliofab 365, 20 mA/cm², 15 secondes (160 nm).

L'exemple 4 introduit le gallium comme un élément III différent de l'indium.

Dans ces exemples de mode de réalisation, les termes « Cu (sous vide) » font référence au dépôt de cuivre dans des « conditions proches du vide ». Ces conditions visent à surveiller une contamination éventuelle par de l'oxygène résiduel, de l'eau, etc. de la couche de cuivre pendant son dépôt par pulvérisation. Plus particulièrement, la pression dans les chambres de pulvérisation est limitée à une plage comprise entre $1,10^{-7}$ et $5,10^{-6}$ mbar. Pendant le procédé de pulvérisation lui-même (de molybdène ou de cuivre), la pression peut être plus élevée, par exemple dans une plage de 1 à 10 μ bar.

Il convient de comprendre de façon plus générale que le dépôt de la couche d'adaptation de molybdène est réalisé dans des conditions proches du vide (dans une plage étendue comprise entre $1,10^{-7}$ mbar et 10 μ bar, par exemple entre 10^{-10} bar et 10^{-5} bar) et suivi par le dépôt de la couche de cuivre dans des conditions similaires, et plus particulièrement sans exposition à l'air entre les deux dépôts de couche.

Bien sûr, la portée de la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus en tant qu'exemples mais couvre également d'autres variantes de modes de réalisation.

Par exemple, la couche de germe peut être formée d'un autre élément I, tel que l'argent, au lieu du cuivre. Elle peut être également formée d'un élément III, tel que l'indium ou l'aluminium ou un alliage de ces éléments qui peut comprendre également le gallium. Elle peut être formée de façon plus générale, d'un alliage comprenant les éléments I et/ou III. L'épaisseur de la couche de germe peut être choisie selon le chemin libre moyen du matériau choisi pour la couche de germe.

Par exemple, la couche de germe peut être formée d'une couche élémentaire (une couche de cuivre pur, ou une couche d'indium pur), ou également d'une couche d'alliage tel que CuIn, CuGa, CuInGa ou InGa.

Cependant, de façon plus générale, la couche de germe comprend « au moins » les éléments I et/ou III. Par conséquent, elle peut comprendre un autre élément. Par exemple, elle peut comprendre du molybdène (Mo). Plus particulièrement, la couche de germe peut comprendre des alliages tels que MoCu, MoIn ou MoGa.

Par ailleurs, les éléments I et/ou III électroplaqués peuvent être déposés comme une seule couche de I-III. Par exemple, les sels de l'élément I et de l'élément III peuvent être fournis dans un même bain d'électrolyse.

5 Le substrat sur lequel la couche d'adaptation est déposée peut être soit un substrat en verre (sodocalcique), soit un substrat métallique tel qu'une feuille d'acier par exemple.

De plus, l'invention s'applique à tout métal de couche d'adaptation qui s'oxyde dans l'air (par exemple le molybdène ou tout autre métal).

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une couche mince réalisée en alliage I-III-VI et ayant des propriétés photovoltaïques,
l'élément I étant le cuivre, l'élément III étant l'indium et/ou le gallium et l'élément VI étant le soufre et/ou le sélénium,
- 5 le procédé comprenant des premières étapes :
- a) de dépôt d'une couche d'adaptation sur un substrat,
b) de dépôt d'au moins une couche comprenant au moins les éléments I et/ou III, sur ladite couche d'adaptation,
dans lequel ladite couche d'adaptation est déposée dans des conditions proches du
- 10 vide et l'étape b) comprend une première opération de dépôt d'une première couche d'éléments I et/ou III, dans les mêmes conditions que le dépôt de la couche d'adaptation, sans exposer à l'air ladite couche d'adaptation.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape b) comprend une seconde
- 15 opération de dépôt d'au moins une deuxième couche d'éléments I et/ou III, par électrolyse.
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel lesdites première et deuxième couches comprennent les éléments I et III et le procédé comprend en outre une étape :
- 20 c) d'entremêlement des première et deuxième couches par un procédé de chauffage.
4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel ladite étape c) comprend une opération de recuit dans une atmosphère comprenant au moins un élément VI.
- 25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel ladite couche d'adaptation comprend du molybdène.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel ladite première couche comprend du cuivre.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel ladite première couche a une épaisseur supérieure à 40 nm.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel la couche d'adaptation a une épaisseur autour de 600 nm.
9. Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'opération de dépôt de ladite deuxième couche est réalisée dans un bain d'électrolyse acide.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel ladite couche d'adaptation et ladite première couche sont déposées par pulvérisation et/ou évaporation dans une même machine.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel lesdites première et deuxième couches comprennent à la fois du cuivre et de l'indium, et dans lequel le rapport atomique entre la quantité de cuivre et la quantité d'indium est ainsi compris entre 1 et 2.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant en outre le dépôt d'une troisième couche sur la deuxième couche, dans lequel lesdites première, deuxième et troisième couches comprennent à la fois du cuivre, de l'indium et du gallium, et dans lequel les rapports atomiques entre les quantités de cuivre et la somme des quantités d'indium et de gallium sont ainsi compris entre 0,6 et 2.
13. Couche de composé I-III-VI électroplaquée déposée sur un substrat à travers une couche d'adaptation, l'élément I étant le cuivre, l'élément III étant l'indium et/ou le gallium et l'élément VI étant le soufre et/ou le sélénium, dans laquelle la couche d'adaptation et au moins une couche comprenant au moins des éléments I et III sont déposées dans des conditions proches du vide sans exposer à l'air ladite couche d'adaptation, et dans laquelle l'oxydation est réduite au niveau de l'interface entre la couche d'adaptation et la couche de composé I-III-VI d'un facteur d'au moins 10, par rapport à une structure d'une couche de composé I-III-VI

électroplaquée déposée sur une couche d'adaptation sans déposer ladite couche comprenant au moins les éléments I et III dans des conditions proches du vide.

14. Dispositif de cellule solaire comprenant une couche de composé I-III-VI
5 électroplaquée selon la revendication 13.

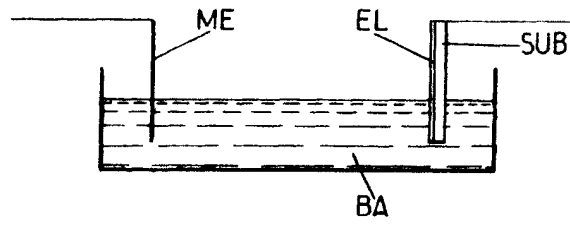


FIG.1.

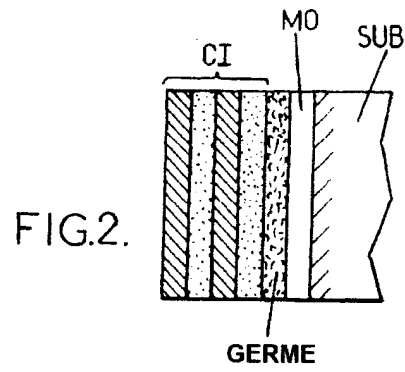


FIG.2.

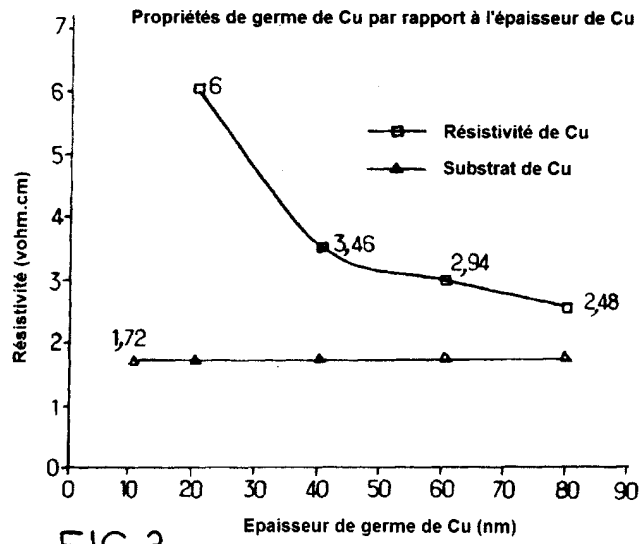


FIG.3.

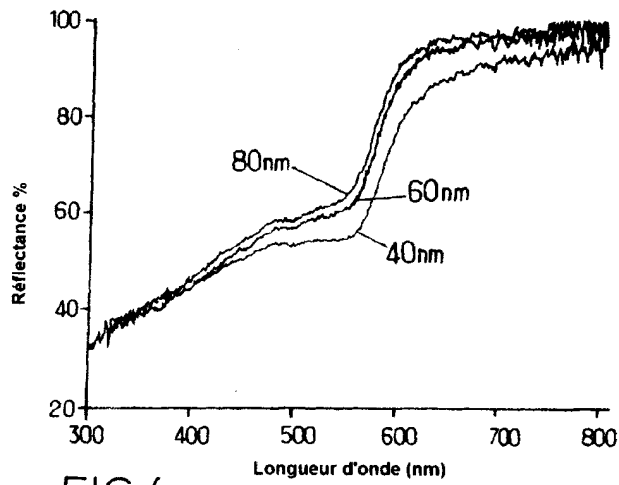


FIG.4.

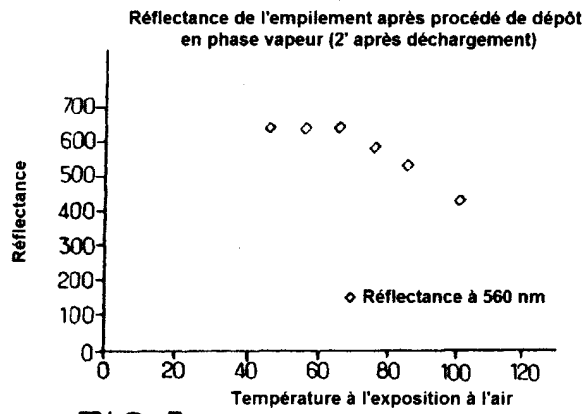


FIG. 5.

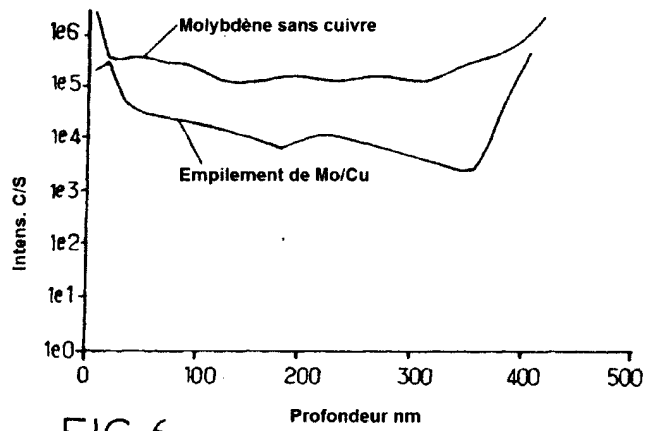


FIG. 6.