

# Etude XPS de la réactivité de surface de l'absorbeur Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> exposé à un vieillissement à l'air : influence de l'état de surface initial

A. Loubat<sup>1,2</sup>, M. Bouttemy<sup>2</sup>, S. Gaiaschi<sup>3</sup>, M. Frégnaux<sup>2</sup>, D. Aureau<sup>2</sup>, J. Vigneron<sup>2</sup>, P. Chapon<sup>3</sup>, D. Lincot<sup>4</sup>, J.F. Guillemoles<sup>4</sup>, A. Etcheberry<sup>2</sup>

1. Institut Photovoltaïque d'Île de France (IPVF), 8 rue de la Renaissance, 92160 Antony, France.

2. ILV, Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, Université Paris-Saclay, 78035 Versailles, France.

3. HORIBA Scientifique, avenue de la Vauve, Passage Jobin Yvon, CS 45002, 91120 Palaiseau, France.

4. Institut de Recherche et Développement sur l'Energie Photovoltaïque (IRDEP) (UMR 7174), 6 quai Watier, 78400 Chatou, France.

Les cellules solaires basées sur la technologie des films minces d'absorbeur CIGS (Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>) sont parmi les meilleurs rendement en photo-conversion. Il est bien connu, que les performances de ces cellules photovoltaïques reposent principalement sur les propriétés de l'absorbeur en volume, mais aussi et surtout à ces interfaces en faces avant et arrière. C'est pourquoi, l'optimisation de ces interfaces est un point clé à l'augmentation des rendements de ces cellules. L'analyse XPS des couches de CIGS brutes permet de mettre en évidence des signatures spécifiques aux processus de dépôt et aux conditions de stockage des échantillons. La composition de surface alors mesurée diffère de celle de la couche en profondeur (« bulk ») et nécessite une préparation spécifique préalable au dépôt des couches tampons supérieures. C'est dans ce contexte que se positionne ce travail, dont l'objectif consiste à étudier la capacité d'un traitement d'ingénierie chimique à ajuster la composition de surface du CIGS, ainsi qu'à contrôler les niveaux de contamination et de dopage. Les résultats obtenus suivant trois traitements seront présentés : HCl [1], KCN, et un enchainement HCl-KCN. En croisant les informations obtenues sur les spectres XPS haute résolution et les transitions X-AES, nous pouvons affirmer que différents niveaux d'élimination de la couche d'oxyde, en fonction du traitement chimique utilisé, sont atteints. De plus, les paramètres clés du CIGS, que sont le GGI = Ga / [Ga + In], CGI = Cu / [Ga + In] et CIG/Se = [Cu + In + Ga] / Se, sont mesurés et leurs évolutions discutées.

Dans un second temps, le vieillissement à l'air d'échantillons CIGS préalablement traités selon les trois procédures mentionnées plus haut sera suivi à des intervalles de temps planifiés. En effet, la réactivité de surface du CIGS est un paramètre important car elle conditionne la procédure de stockage et le délai acceptable avant les post-traitements des étapes de fabrications des cellules. Quel que soit le traitement chimique, les spectres XPS et X-AES de la surface de CIGS vieillie à l'air mettent en évidence un phénomène de ré-oxydation lent, impliquant les éléments In, Ga et Se tandis que le signal du Cu semble moins affecté. Il faut cependant souligner une valeur du GGI étonnamment constante, associée à des variations importantes pour les rapports CGI et CIG/Se. Par conséquent, la balance de la composition initiale de la surface semble principalement modifiée par les éléments Cu et Se. La question de la stabilité du Se (formation de l'oxydation et du Se<sup>0</sup>) et de l'organisation du réseau atomique [2,3], expliquant la perte de Cu superficielle sera également discutée.

[1] A. Loubat & al., Thin solid film, Accepted-In Press, 2016.

[2] D. Regesch & al., Appl. Phys. Lett., 101 (11), 112108, 2012.

[3] D. Hauschild & al., J. Appl. Phys., 115 (18), 183707, 2014.

Remerciements: Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet I de l'IPVF (Institut Photovoltaïque d'Ile-de-France). Il a été supporté par le gouvernement français dans le cadre du Programme d'Investissement d'Avenir (ANR-IEED-002-01).

Mots clés : CIGS, ingénierie chimique, XPS, désoxydation, vieillissement à l'air, stabilité de surface