

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : 2 983 642

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : 11 61172

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : H 01 L 31/042 (2013.01), H 01 L 21/44

⑫ DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 05.12.11.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 07.06.13 Bulletin 13/23.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : NEXCIS Société par actions simplifiée  
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : ANGLE STEPHANIE et PARISSI  
LUDOVIC.

⑦3 Titulaire(s) : NEXCIS Société par actions simplifiée.

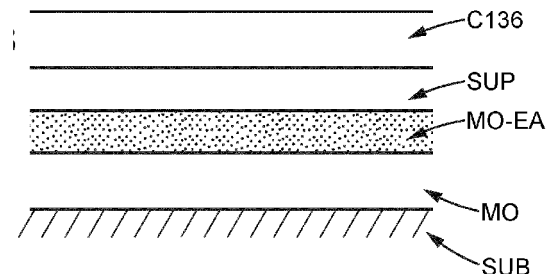
⑦4 Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

⑤4 INTERFACE PERFECTIONNEE ENTRE UNE COUCHE I-III-VI<sub>2</sub> ET UNE COUCHE DE CONTACT ARRIERE,  
DANS UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE.

⑤7 L'invention concerne un procédé de fabrication d'une  
couche I-III-VI<sub>2</sub> à propriétés photovoltaïques, comportant:  
- le dépôt sur un substrat d'un métal pour former une  
couche de contact,  
- le dépôt d'un précurseur de la couche photovoltaïque,  
sur la couche de contact, et  
- un traitement thermique du précurseur avec un apport  
en élément VI pour former la couche I-III-VI<sub>2</sub>.

L'élément VI diffuse habituellement pendant le traite-  
ment thermique dans la couche de contact (MO) et se combine  
avec le métal pour former une couche superficielle  
(SUP) sur la couche de contact.

Dans le procédé de l'invention, le dépôt de métal comprend  
une étape pendant laquelle un élément additionnel  
est ajouté au métal pour former un composé (MO-EA), dans  
la couche de contact, jouant le rôle de barrière de diffusion  
à l'élément VI, ce qui permet de contrôler finement les propriétés  
de la couche superficielle, notamment son épaisseur.



FR 2 983 642 - A1



**Interface perfectionnée entre une couche I-III-VI<sub>2</sub> et une couche de contact arrière, dans une cellule photovoltaïque.**

La présente invention concerne la fabrication d'une couche I-III-VI<sub>2</sub> à propriétés photovoltaïques, notamment mais non limitativement pour des applications dans des cellules solaires.

- 5 En effet, un matériau de stœchiométrie égale ou voisine de I-III-VI<sub>2</sub>, sous forme de couche mince absorbante de lumière, convient pour des applications dans des de telles cellules. L'élément I peut être par exemple du cuivre Cu (colonne I de la classification périodique). L'élément III peut être par exemple de l'indium In, du gallium Ga, ou encore de l'aluminium Al (colonne III de la classification périodique). L'élément VI  
10 peut être par exemple du soufre S ou du Sélénium Se (colonne VI de la classification périodique). L'ensemble de l'alliage I-III-VI<sub>2</sub> est communément appelé CIGS (avec C pour cuivre, I pour indium, G pour gallium, et S pour soufre et/ou sélénium).

- Dans un procédé avantageux (car économique et facile à mettre en œuvre  
15 industriellement), les éléments I et III sont déposés en tant que précurseurs, par exemple par électrolyse ou par pulvérisation cathodique, sur une couche mince métallique de contact électrique arrière, cette couche étant souvent du molybdène Mo (appelé plus généralement « métal » ci-après). Cette couche de contact est préalablement déposée, par exemple par pulvérisation cathodique, sur un substrat  
20 métallique, ou encore sur un substrat en verre, (appelé plus généralement « substrat » ci-après).

- Ensuite, l'élément VI est apporté par réaction à haute température avec les précurseurs I-III, par exemple dans un four comportant une atmosphère de soufre et/ou de  
25 sélénium. Cette étape est appelée ci-après « sulfuration » ou « sélénisation ». L'alliage cristallin obtenu, de composition I-III-VI<sub>2</sub>, possède une structure de type chalcopyrite et la formation de ce composé est appelée ci-après « chalcogénisation ». Un tel alliage possède avantageusement des propriétés photovoltaïques et son intégration sous forme

de couche mince en fait un matériau de choix pour la fabrication de cellules photovoltaïques.

Il a été observé qu'il peut se former spontanément, pendant l'étape de sélénisation et/ou sulfuration pour la formation de l'alliage photovoltaïque, une couche naturelle d'un composé résultant d'une combinaison du métal de la couche de contact et de l'élément VI apporté pendant cette étape. Par exemple, dans le cas où le métal de la couche de contact est du molybdène et l'élément VI est du sélénium, il peut être observé la formation naturelle d'une couche de  $\text{MoSe}_2$  pendant la sélénisation, à l'interface entre le molybdène de la couche de contact, d'une part, et le CIGS au-dessus, d'autre part, le sélénium venant réagir avec le métal Mo de la couche de contact.

Ainsi, l'élément VI peut diffuser dans la couche de contact pendant le traitement thermique, en se combinant avec le métal pour former une couche superficielle sur la couche de contact.

Cette couche superficielle (par exemple non limitativement du  $\text{MoSe}_2$ ) est bénéfique à de nombreux égards.

20

Par exemple, cette couche superficielle facilite avantageusement un contact électrique quasi-ohmique entre la couche I-III- $\text{VI}_2$  et le métal de la couche de contact. Le contrôle de son épaisseur et de sa morphologie, notamment son orientation cristalline, déterminent les propriétés d'adhérence et les propriétés électriques de l'interface entre la couche I-III- $\text{VI}_2$  et la couche de contact.

25

Elle joue aussi un rôle pour optimiser un procédé de gravure par faisceau laser, notamment de la couche I-III- $\text{VI}_2$ .

Toutefois, il convient de maîtriser les propriétés de cette couche superficielle, notamment en morphologie et/ou en épaisseur, pour s'assurer notamment d'une

30

uniformité de ces propriétés dans le plan de la couche (uniformité dans le plan (X,Y), l'axe Z étant l'axe de croissance des couches).

La présente invention vient améliorer la situation.

5

Elle propose à cet effet un procédé de fabrication d'une couche I-III-VI<sub>2</sub> à propriétés photovoltaïques, comportant :

- le dépôt sur un substrat d'un métal pour former une couche de contact,
- le dépôt d'un précurseur de la couche photovoltaïque, sur la couche de contact, et
- 10 - un traitement thermique du précurseur avec un apport en élément VI pour former la couche I-III-VI<sub>2</sub>.

Comme indiqué ci-avant, l'élément VI diffuse dans la couche de contact pendant le traitement thermique et se combine avec le métal pour former une couche superficielle, du type précité, sur la couche de contact.

15

Dans le procédé au sens de l'invention, le dépôt de métal comprend une étape pendant laquelle un élément additionnel est ajouté au métal pour former un composé, dans la couche de contact, jouant le rôle de barrière de diffusion à l'élément VI, notamment pour contrôler les propriétés de la couche superficielle, en épaisseur et/ou en morphologie.

20

Un avantage de la présente invention consiste en ce que la barrière de diffusion à l'élément VI peut finalement se former simplement pendant l'opération générale de dépôt du métal. Par exemple, dans le cas où le dépôt de métal s'effectue dans un bâti sous vide, l'élément additionnel est inclus dans la couche de métal pendant une des étapes de dépôt du métal, sans remise à l'atmosphère, ni changement de bâti. Il suffit simplement d'introduire dans le même bâti l'élément additionnel pendant l'étape de dépôt de la couche barrière, comme on le verra dans quelques exemples de réalisation

30

ci-après.

Par exemple, le dépôt de métal peut s'effectuer sous vide suivant la technique de pulvérisation cathodique d'une cible avec un plasma froid d'un gaz porteur (en général l'argon). Cette technique est habituellement appelée « sputtering » en anglais (ou encore « PVD » pour « Physical Vapor Deposition »). Dans un mode de réalisation où  
5 l'élément additionnel est par exemple de l'azote (ou encore, en variante, de l'oxygène), il est possible d'ajouter l'élément additionnel au gaz porteur du plasma. Il s'agit alors d'une pulvérisation cathodique dite « réactive » de la cible de métal.

Ainsi, pendant l'étape de dépôt de la couche barrière précitée, un mélange dans le gaz  
10 de plasma comporte :

- de l'argon et
- par exemple de l'azote

(par exemple dans une proportion de 10 à 50% et plus particulièrement dans une gamme de 15 à 25% d'azote).

15 Il est à noter qu'en variante, il est possible aussi de prévoir l'élément additionnel directement dans la cible et il est ainsi pulvérisé sur le substrat avec le métal, typiquement dans la proportion métal/élément additionnel définie par la composition de la cible.

20 Ainsi, en termes plus génériques, le métal est déposé par pulvérisation d'une cible comportant ledit métal, la pulvérisation étant alors effectuée à l'aide d'un plasma comportant ledit élément additionnel pour former la couche barrière et, dans une variante, de pulvériser, pendant l'étape précitée de formation de la couche barrière, une  
25 cible comportant du molybdène et l'élément additionnel (par exemple un autre métal tel que du titane, dont l'alliage avec le molybdène forme aussi une barrière au sélénium).

Dans une réalisation possible, cette étape de dépôt de la couche barrière peut être  
30 succédée d'un dépôt de métal sans l'élément additionnel, pour contrôler les propriétés de la couche superficielle.

Dans une variante, cette étape de dépôt de la couche barrière termine le dépôt général de la couche de contact. Une telle variante permet de limiter la couche superficielle à une très faible épaisseur (de l'ordre de quelques nanomètres seulement dans l'exemple particulier du MoSe<sub>2</sub>).

Préférentiellement, l'étape précitée de dépôt de la couche barrière est précédée d'un dépôt du métal, sans l'élément additionnel précité, pour assurer notamment de bonnes propriétés de conduction de la couche de contact.

10

Par exemple, le métal peut être déposé par pulvérisation cathodique sur le substrat en effectuant plusieurs passages du substrat devant la même cible de métal ou un passage devant plusieurs cibles du métal sans rupture de vide. Par exemple, l'avant-dernier ou le dernier passage devant la cible de métal peut se faire par pulvérisation cathodique réactive pour former la couche barrière.

15

Dans un exemple de réalisation, le métal de la couche de contact peut être du molybdène (déposé sur un substrat en verre ou en métal). Néanmoins, d'autres variantes sont possibles. Par exemple, dans le cas d'un substrat métal, on peut choisir une couche d'adaptation en nickel et le métal de la couche de contact précitée est alors du nickel. Dans d'autres variantes encore, il peut s'agir de titane, de chrome, d'or et/ou de ruthénium (pour former des nitrures et/ou des oxydes de ces métaux, en tant que matériaux barrières).

20

Par ailleurs, l'élément additionnel peut être l'un au moins des éléments parmi :

- de l'azote, pour former un nitrure en tant que matériau barrière à la diffusion de l'élément VI,
- de l'oxygène, pour former un oxyde en tant que matériau barrière à la diffusion de l'élément VI, et

30

- un métal (par exemple du titane ou du chrome, ou autres) pour former un alliage en tant que matériau barrière à la diffusion de l'élément VI.

Comme indiqué ci-avant, l'élément VI peut être du sélénium (ou encore du soufre ou un mélange des deux espèces).

- 5 Le métal peut être déposé par exemple par pulvérisation d'une cible sous vide (par exemple par pulvérisation cathodique). Par exemple dans le cas où l'élément additionnel est de l'azote (ou de l'oxygène), comme indiqué ci-avant, le gaz de plasma (habituellement de l'argon) peut comporter une proportion d'azote (ou d'oxygène) dans une gamme comprise par exemple entre 10 et 50% (par exemple autour de 20%  
10 dans la gamme 15 à 25%).

Par exemple, si on applique habituellement à un substrat plusieurs passages successifs devant une cible de métal pulvérisée, ces différentes passages s'effectuent dans un plasma d'argon seulement, sauf par exemple pendant l'avant-dernier passage qui  
15 s'effectue devant une cible dudit métal pulvérisée par un plasma comportant un mélange d'argon et d'azote par exemple.

Il s'en suit alors un « empilement » comportant :

- une couche relativement épaisse de métal, par exemple de molybdène, assurant  
20 un bon contact arrière pour une future cellule photovoltaïque,
- une fine couche de nitrure de molybdène, formant barrière à la diffusion de l'élément VI, au-dessus de la couche épaisse, et
- une fine couche à nouveau de molybdène pur, qui a alors vocation à réagir avec  
25 l'élément VI pour former la couche superficielle précitée (par exemple de  $\text{MoSe}_2$  si l'élément VI est du sélénium). Cette fine couche est dite alors « sacrificielle ».

Le précurseur, typiquement à base d'éléments I et III, peut être déposé par électrolyse. Par exemple, une technique consiste à déposer une couche de cuivre, puis une ou  
30 plusieurs couches d'éléments III (indium et/ou gallium) et à traiter thermiquement cet empilement en atmosphère d'élément VI.

Néanmoins, une variante possible consiste à déposer le précurseur par pulvérisation, avantageusement alors dans le même bâti de dépôt que pour l'obtention de la couche de contact (sans nécessiter encore de remise à l'air et de remise sous vide dans un second bâti). Il convient de préciser que, bien entendu, un vide absolu ne peut pas être obtenu dans un bâti de pulvérisation. Ainsi, par les termes « pulvérisation sous vide » ci-avant, on entend une mise sous vide suffisante pour éviter une contamination de la couche de métal en formation (par exemple une pression régnant dans le bâti, inférieure  $10^{-5}$  bar).

10

Ainsi, la couche barrière constitue une signature de la mise en œuvre du procédé au sens de l'invention, dans une cellule photovoltaïque et en particulier, l'invention vise aussi une telle cellule photovoltaïque comportant :

- une couche d'alliage d'éléments I, III et VI, cette couche ayant des propriétés photovoltaïques, et
- une couche de contact, comportant un métal, sous la couche photovoltaïque.

Une couche intermédiaire, se situant entre la couche photovoltaïque et la couche de contact, comporte un composé métal-élément VI (par exemple  $\text{MoSe}_2$ ).

La cellule au sens de l'invention comporte en outre, sous la couche du composé métal-élément VI, une couche comprenant un élément additionnel formant, avec le métal précité, un composé formant barrière à la diffusion de l'élément VI.

Une représentation partielle de la cellule au sens de l'invention peut être conforme à la figure 5B qui sera décrite plus loin, à titre d'exemple de réalisation.

D'ailleurs, d'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée ci-après d'exemples de réalisation présentés à titre illustratif, aucunement limitatifs, et à l'examen des dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 illustre un empilement de couches I et III, en tant que précurseur, conforme à un mode de réalisation du procédé présenté ci-avant,

- la figure 2 illustre un exemple de réalisation dans lequel on applique un premier traitement thermique au précurseur pour mélanger les espèces I et III,
- la figure 3 illustre un second traitement thermique en présence d'élément VI,
- la figure 4 illustre la couche d'alliage I-III-VI<sub>2</sub> (référence C136) finalement  
5 obtenue après le second traitement thermique,
- la figure 5A illustre un détail d'une couche de contact dans un exemple de réalisation de l'invention, dans un empilement correspondant à la figure 1,
- la figure 5B illustre un détail de la couche de contact au sens de l'invention, après le second traitement thermique correspondant à la figure 3,
- 10 - la figure 6 illustre schématiquement une installation pour la mise en œuvre de l'invention,
- la figure 7 illustre des courbes comparatives de mesures SIMS (« Secondary Ion Mass Spectroscopy ») réalisées sur du sélénium (avec couche barrière :  
courbe 1 et sans couche barrière : courbe 2), la courbe 3 illustrant les mesures  
15 sur le molybdène et la courbe 4 les mesures sur l'azote, dans l'exemple de réalisation ici où l'élément ajouté au molybdène pendant le dépôt de la couche barrière est de l'azote.

Dans un exemple de réalisation, une couche de molybdène Mo est déposée, par  
20 exemple par pulvérisation cathodique (ou « sputtering », ou « PVD »), en tant que couche de contact arrière d'une cellule photovoltaïque. Son épaisseur est de l'ordre du micron, par exemple comprise entre 0,3 et 0,8 µm. Les particularités au sens de l'invention de mise en œuvre de ce premier dépôt seront décrites ultérieurement en référence aux figures 5A, 5B, 6 et 7.

25

On dépose ensuite par électrolyse un empilement de plusieurs couches élémentaires I et III (C1 pour la couche d'élément I par exemple et C3 pour une couche d'élément

III). On peut prévoir une alternance de couches C1 d'élément I et de couches C3 d'élément III (comme représenté sur la figure 1).

Dans une réalisation particulière décrite ci-après, on dépose par électrolyse  
5 l'empilement suivant :

- une couche de cuivre de 150 à 200 nm d'épaisseur,
- une couche d'indium de 300 à 500 nm,
- une couche de gallium de 100 à 200 nm.

L'empilement est recuit ensuite (flèches « T<sub>2</sub> » de la figure 2) avec des conditions de  
10 recuit à une température de l'ordre de 80°C à 120°C et pendant une durée de quelques dizaines de minutes (par exemple de l'ordre de 30 minutes), pour obtenir finalement une couche C13 de précurseur I-III.

En référence à la figure 3, on applique ensuite un traitement thermique avec apport en  
15 élément VI, tel que du soufre et/ou du sélénium (flèches « EL6 » de la figure 3). Les conditions d'apport en élément VI peuvent correspondre à un recuit avec une montée progressive à une température de l'ordre de 500 à 700°C en quelques minutes, avec injection de sélénium vapeur par exemple. Ainsi, le sélénium EL6 est apte à réagir avec le cuivre, l'indium et/ou le galium de la couche C13, pendant le maintien en  
20 température vers 500 à 700°C. En référence à la figure 4, on obtient finalement une couche C136 d'alliage I-III-VI<sub>2</sub> homogène et de bonne qualité. Néanmoins, l'élément VI réagit aussi avec le métal de la couche de contact et il se crée naturellement une couche superficielle SUP d'un composé métal-élément VI (par exemple MoSe<sub>2</sub>).

25 On cherche, au sens de l'invention, à contrôler les propriétés de cette couche SUP (notamment en épaisseur et en morphologie). On décrit maintenant en référence à la figure 6 un exemple de mode de réalisation à cet effet. Le substrat SUB peut être disposé sur un porte-échantillon mobile dans un bâti de dépôt de couches minces. Ce bâti BAT assure des conditions de très basse pression (« proche du vide », par exemple

inférieure à  $10^{-5}$  bar) pour éviter une contamination par des espèces non souhaitées des couches en cours de dépôt.

- 5 Le bâti comporte une source du métal à déposer (par exemple de molybdène), qui peut se présenter sous la forme d'une cible destinée à être pulvérisée sous l'action d'un plasma d'argon (ou autre gaz neutre). Les atomes du métal ainsi pulvérisé se déposent sur le substrat SUB. Comme indiqué précédemment, on peut prévoir un déplacement
- 10 du dispositif portant le substrat de manière à assurer notamment une homogénéité du dépôt de la couche de molybdène. Par exemple, il peut être prévu N passages du substrat SUB devant la source (avec par exemple  $N=4$ ). Dans une réalisation au sens de l'invention, on prévoit alors qu'au cours de l'un au moins de ces passages (le j-ème passage), une proportion autour de 20% d'azote  $P_N$  est introduite dans le plasma.
- 15 On a représenté sur la figure 5A une vue en coupe d'un empilement de couches minces résultant d'une telle réalisation, tel qu'il se présente avant l'apport en élément VI. En particulier, la couche mince de molybdène Mo présente alors une structure comportant :
- du molybdène Mo (relativement « pur » ou tout au moins « conducteur ») sur le
  - 20 substrat SUB,
  - un mélange MO-EA de molybdène et d'un élément additionnel, tel que l'azote dans l'exemple de réalisation décrit, ce mélange formant avantageusement une barrière à la migration de l'élément VI (par exemple le sélénium et/ou le soufre) pendant le traitement thermique de la figure 3,
  - 25 - et à nouveau du molybdène Mo (dit « sacrificiel »), portant la référence SAC, à proximité de l'interface avec les futures couches I-III, avant traitement thermique.

Dans cet exemple de réalisation, on a par exemple  $N=4$  et  $j=3$  avec les notations utilisées précédemment en référence à la figure 6.

- 30 En référence maintenant à la figure 5B, après traitement thermique, il se forme au dessus de la barrière MO-EA une couche superficielle SUP, produit de la réaction du

molybdène de la couche « *sacrificielle* » SAC et du sélénium par exemple issu de l'apport en élément VI (pendant une étape dite de « sélénisation »), de composition habituellement observée de type MoSe<sub>2</sub>.

- 5 Il s'agit alors d'une couche superficielle SUP dont les propriétés (notamment son épaisseur et sa morphologie) sont finement contrôlées par la présence de la barrière MO-EA à la diffusion de l'élément VI.

10 On présente dans le tableau ci-après des caractéristiques détaillées d'un dépôt de couche de molybdène conforme au mode de réalisation schématisé sur la figure 6, tel qu'il se présente avant l'étape d'apport en élément VI (figure 5A).

<b>Etape</b>	<b>Description</b>	<b>Mode ; Puissance ; Pression</b>	<b>Débit N<sub>2</sub> en % débit total Ar:N<sub>2</sub></b>	<b>Epaisseur</b>
Mo proche du substrat	Dépôt par PVD (« Physical Vapour Deposition) de molybdène « conducteur »	DC ; 5330W ; 5μbar	0%	450nm
Barrière MO-EA	Dépôt de molybdène partiellement nitruré	DC ; 5330W ; 5μbar	20% N <sub>2</sub>	100nm
Couche sacrificielle	Dépôt par PVD de molybdène destiné à réagir avec le sélénium par exemple pour former le MoSe <sub>2</sub>	DC ; 5330W ; 5μbar	0%	60nm

15 Typiquement, avant traitement thermique de sélénisation (figure 5A), la couche de molybdène en contact avec le substrat peut être d'une épaisseur de l'ordre de 450 nm. Puis, la couche barrière MO-EA peut être d'une épaisseur inférieure à 100 nm, et la couche sacrificielle SAC peut être d'une épaisseur voisine de 60 nm.

20 Après traitement thermique de sélénisation (figure 5B), il s'est formé la couche superficielle SUP. Celle-ci présente une variation d'épaisseur dans le plan x,y de la couche (z étant l'axe de l'épaisseur de la couche), inférieure ou de l'ordre de 10%, d'après des mesures réalisées par microscopie électronique en transmission (TEM).

Une telle variation est très faible par rapport à celle d'une couche de MoSe<sub>2</sub> observée habituellement dans l'état de l'art (sans couche barrière). En particulier, une telle couche de MoSe<sub>2</sub> dans l'art antérieur présente une morphologie très inhomogène. Son épaisseur dans le plan x,y varie de façon anarchique et non uniforme. En revanche, la couche de MoSe<sub>2</sub> obtenue par le procédé de l'invention est plus fine et présente une morphologie beaucoup plus homogène.

Dans une telle réalisation illustrée sur les figures 5A et 5B, on admet la présence d'une couche sacrificielle SAC ayant une épaisseur donnée. Toutefois, en variante de la réalisation illustrée sur les figures 5A et 5B, il est possible de « terminer » la couche de molybdène par la couche barrière MO-EA (donc  $j=N$ , selon les notations ci-avant). Dans ces conditions, il a été observé par microscopie TEM qu'une couche superficielle de MoSe<sub>2</sub> est néanmoins obtenue, mais qu'elle est très fine (d'épaisseur inférieure à 10 nm).

Ainsi, la présente invention permet de contrôler notamment l'épaisseur de la couche superficielle SUP, voire la réduire à une épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres.

L'épaisseur de la couche superficielle peut donc être optimisée selon des choix de mise en œuvre. Elle peut être réduite à un ordre de moins de 10 nm si la couche barrière est à l'interface avec les précurseurs I-III. Une telle épaisseur peut déjà suffire à conférer les propriétés recherchées dans cette couche de Mo-VI (bonne qualité de contact, efficacité d'une gravure laser, et/ou autres).

25

Plus généralement, l'épaisseur de la couche superficielle peut ainsi être contrôlée plus finement que dans l'état de l'art. Comme indiqué ci-avant, les mesures d'épaisseurs de cette couche par microscopie TEM notamment ont révélé une homogénéité d'épaisseur améliorée dans le plan de la couche par rapport à l'état de l'art existant, avec une variation moyenne inférieure à 10%, ce qui montre en outre une amélioration de la

30

morphologie de la couche superficielle obtenue par la mise en œuvre du procédé de l'invention.

L'épaisseur de la couche Mo en contact avec le substrat est habituellement de l'ordre  
5 de 450 nm pour garantir une bonne conductivité et aider ainsi à la réalisation d'une  
bonne homogénéité en électro-dépôt des précurseurs I et III. Elle pourrait toutefois être  
réduite au regard de l'amélioration des performances d'électro-dépôt obtenues avec  
une couche superficielle SUP au sens de l'invention, ce qui permettrait alors une  
réduction des coûts de fabrication (notamment des coûts de dépôt en molybdène).

10

Une épaisseur de 50 nm pour la couche barrière MO-EA peut être prévue. Néanmoins,  
l'optimisation du taux de nitruration du molybdène relativement à l'épaisseur de la  
couche barrière peut permettre une réduction de l'épaisseur de la couche barrière et, de  
là, une réduction encore des coûts de fabrication. A cet effet, il convient de contrôler le  
15 débit de gaz N<sub>2</sub> dans le plasma d'argon (en %), tout en conservant les mêmes  
paramètres du procédé (en pression, puissance, etc.).

On a représenté sur la figure 7 les courbes comparatives de mesures SIMS (pour  
« Secondary Ion Mass Spectroscopy ») réalisées sur du sélénium (avec couche  
20 barrière : courbe 1 et sans couche barrière : courbe 2), la courbe 3 illustrant les mesures  
sur le molybdène (à titre indicatif et en traits pointillés) et la courbe 4 les mesures sur  
l'azote. Les courbes SIMS sont à interpréter en rappelant que le début des courbes (à  
gauche) correspond à la surface supérieure des couches, tandis que la fin des courbes  
(à droite) correspond à l'interface en profondeur des couches. Ainsi, il est manifeste ici  
25 que le renflement observé sur la courbe 2 du sélénium (sans barrière), avec toutefois un  
fort niveau de signal pour le molybdène (courbe 3), est lié à une forte présence de  
sélénium dans la couche de molybdène, en l'absence de barrière. En revanche, en  
présence d'élément azote pour former la couche barrière (courbe 4), on constate une  
nette diminution de présence de sélénium (courbe 1).

30

Bien entendu, la présente invention ne se limite pas à la forme de réalisation décrite ci-avant à titre d'exemple illustratif ; elle s'étend à d'autres variantes.

5 L'espèce atomique formant barrière avec le molybdène peut être de l'azote, ou encore de l'oxygène, ou encore du titane ou du chrome, pour se combiner au molybdène pendant une étape de sa croissance et former une barrière de diffusion à l'élément VI.

Par ailleurs, l'élément VI peut être du sélénium comme décrit précédemment ou encore du soufre.

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de fabrication d'une couche I-III-VI<sub>2</sub> à propriétés photovoltaïques, comportant :
  - 5 - le dépôt sur un substrat d'un métal pour former une couche de contact,
  - le dépôt d'un précurseur de la couche photovoltaïque, sur la couche de contact, et
  - un traitement thermique du précurseur avec un apport en élément VI pour former la couche I-III-VI<sub>2</sub>,l'élément VI diffusant pendant le traitement thermique dans la couche de contact et se  
10 combinant avec le métal pour former une couche superficielle (SUP) sur la couche de contact,  
le procédé étant caractérisé en ce que le dépôt de métal comprend une étape pendant laquelle un élément additionnel est ajouté au métal pour former un composé (MO-EA), dans la couche de contact, jouant le rôle de barrière de diffusion à l'élément VI.  
15
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite étape est succédée d'un dépôt de métal sans ledit élément additionnel.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite étape termine le dépôt  
20 de la couche de contact.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite étape est précédée d'un dépôt dudit métal sans ledit élément additionnel.
- 25 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal est déposé par pulvérisation d'une cible (CT) comportant ledit métal, la pulvérisation étant assistée par un plasma comportant ledit élément additionnel pendant ladite étape.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le métal est  
30 déposé par pulvérisation d'une cible (CT) comportant, pendant ladite étape, le métal et l'élément additionnel.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal est du molybdène.

5 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élément additionnel est au moins un élément parmi :

- de l'azote, pour former un nitrure en tant que matériau barrière à l'élément VI,
- de l'oxygène, pour former un oxyde en tant que matériau barrière à l'élément VI, et
- un métal pour former un alliage en tant que matériau barrière à l'élément VI.

10

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élément VI est du sélénium.

10. Cellule photovoltaïque comportant :

- 15 - une couche d'alliage d'éléments I, III et VI, ladite couche ayant des propriétés photovoltaïques, et
- une couche de contact, comportant un métal, sous la couche photovoltaïque, une couche intermédiaire entre la couche photovoltaïque et la couche de contact, comportant un composé métal-élément VI,
- 20 caractérisée en ce qu'elle comporte en outre, sous la couche du composé métal-élément VI, une couche comportant un élément additionnel formant, avec ledit métal, un composé formant barrière à l'élément VI.

1/4

FIG. 1

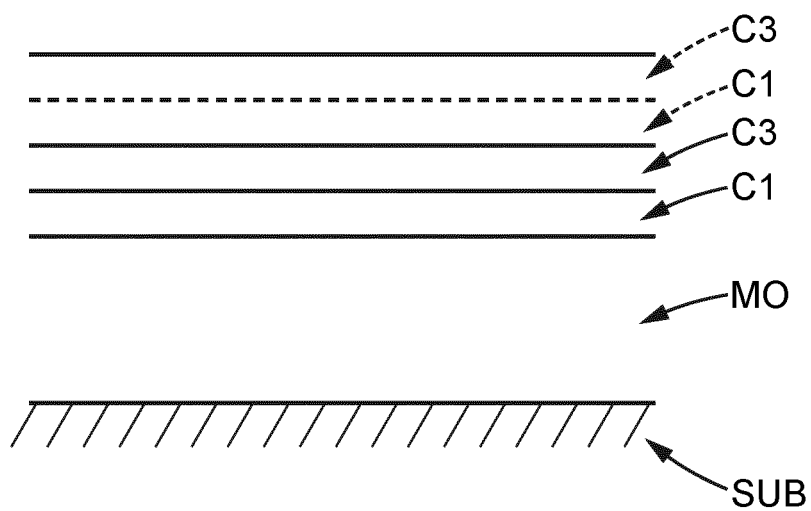


FIG. 2

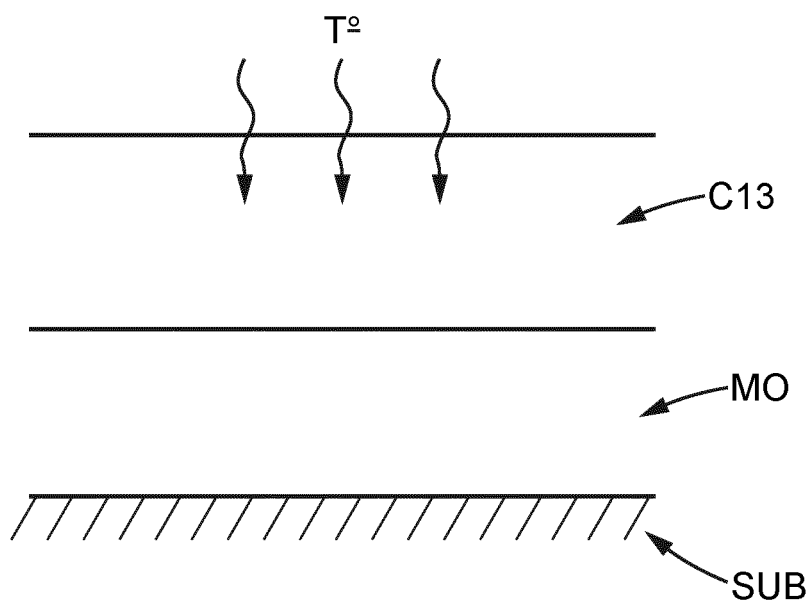


FIG. 3

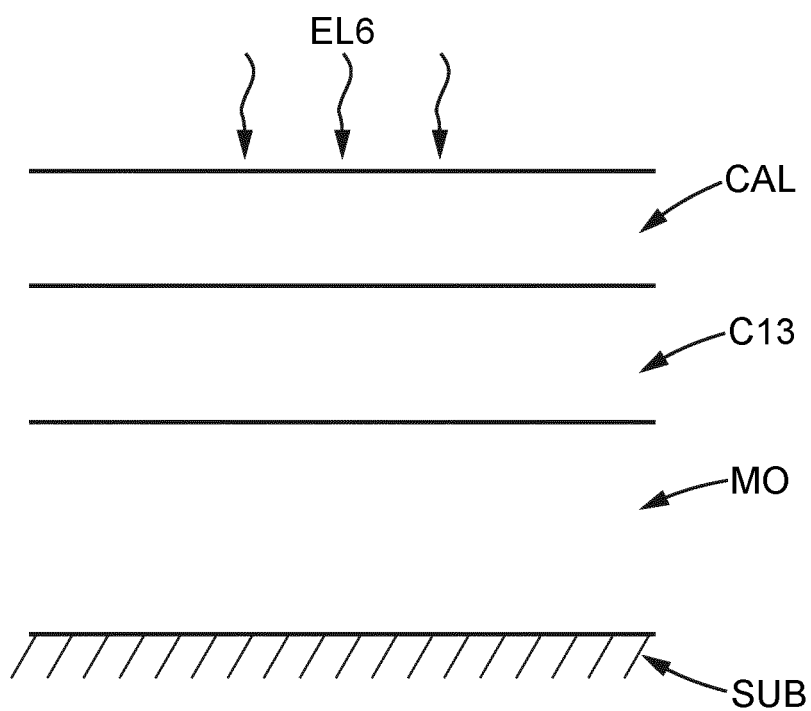


FIG. 4

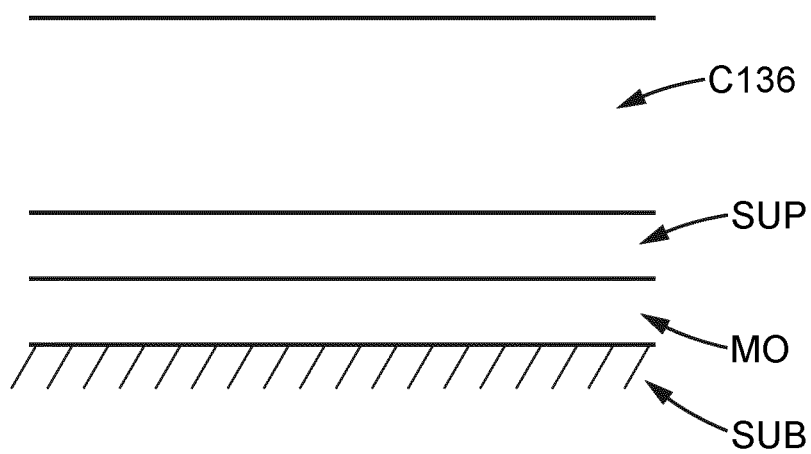


FIG. 5A

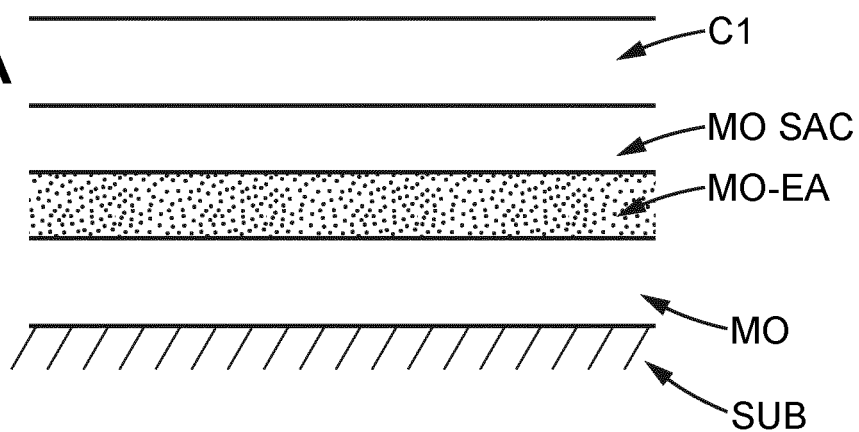
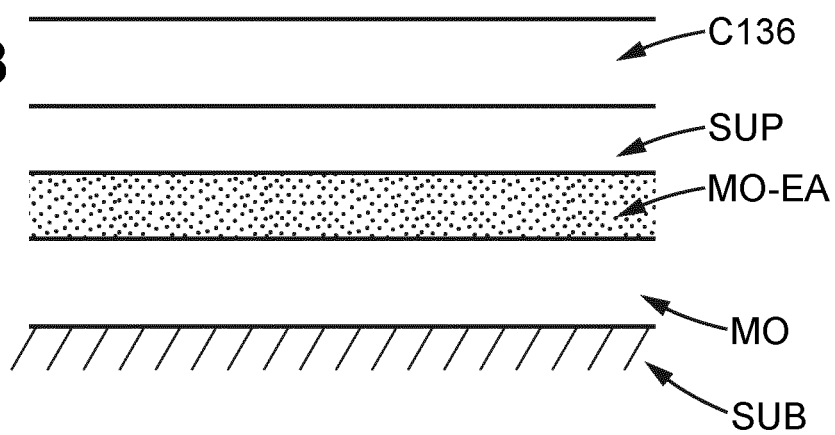
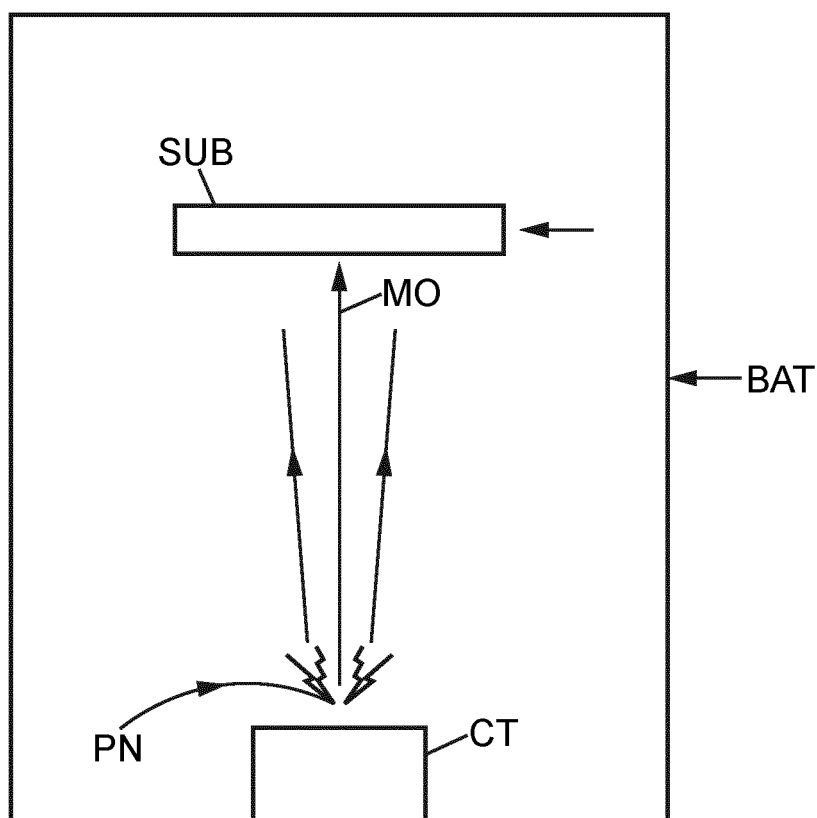


FIG. 5B



3/4

**FIG. 6**

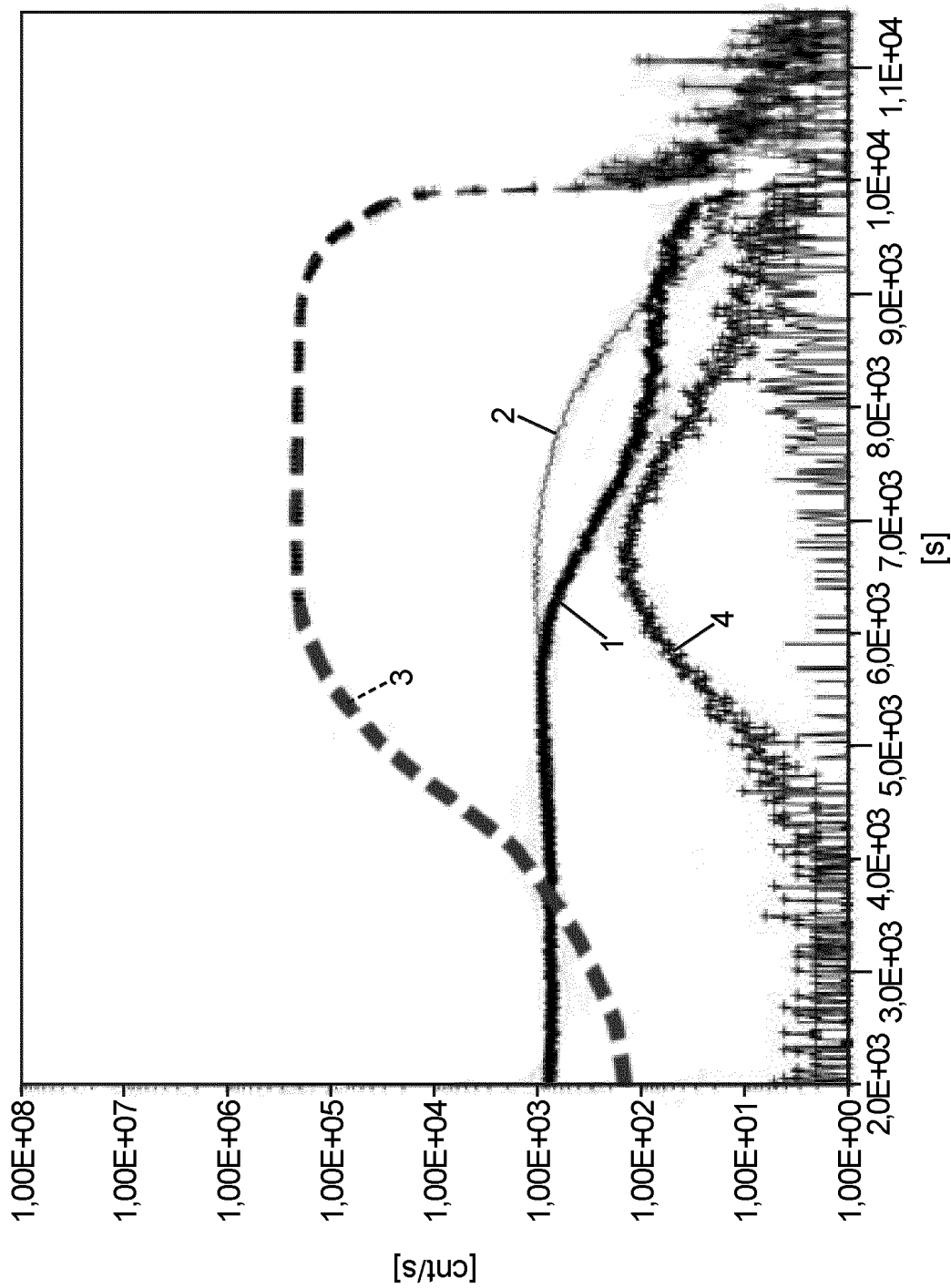


FIG. 7


**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**
N° d'enregistrement  
nationalétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheFA 759026  
FR 1161172

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2010/258191 A1 (MACKIE NEIL M [US] MACKIE NEIL M [US] ET AL) 14 octobre 2010 (2010-10-14) * alinéas [0017] - [0027], [0034] - [0035]; revendications 1-6; figure 1 *	1-10	H01L31/042 H01L21/44
X	US 2010/297835 A1 (CHUANG CHIA-CHIH [TW] ET AL) 25 novembre 2010 (2010-11-25) * alinéas [0024] - [0027], [0037]; revendications 1-6,22 *	1-4,7-10	
X	US 2010/317144 A1 (BASOL BULENT M [US]) 16 décembre 2010 (2010-12-16) * revendications 18-28 *	1,5-10	
A	SONG S ET AL: "Diffusion barrier performances of thin Mo, Mo-N and Mo/Mo-N films between Cu and Si", THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 476, no. 1, 1 avril 2005 (2005-04-01) , pages 142-147, XP027865109, ISSN: 0040-6090 [extrait le 2005-04-01] * abrégé; figure 1 *	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01L
A	PATRICK BLÖSCH ET AL: "Comparative Study of Different Back-Contact Designs for High-Efficiency CIGS Solar Cells on Stainless Steel Foils", IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS, I E E E, US, vol. 1, no. 2, 1 octobre 2011 (2011-10-01) , pages 194-199, XP011390833, ISSN: 2156-3381, DOI: 10.1109/JPHOTOV.2011.2166589 * abrégé; figure 1 *	1-10	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 juillet 2012		Wolff, Gerhard	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1161172 FA 759026**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **25-07-2012**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2010258191 A1	14-10-2010	EP 2419940 A2	22-02-2012
		KR 20120018136 A	29-02-2012
		SG 175978 A1	29-12-2011
		US 2010258191 A1	14-10-2010
		US 2012003785 A1	05-01-2012
		WO 2010120631 A2	21-10-2010
-----			
US 2010297835 A1	25-11-2010	TW 201042065 A	01-12-2010
		US 2010297835 A1	25-11-2010
-----			
US 2010317144 A1	16-12-2010	CN 101331589 A	24-12-2008
		EP 1943668 A2	16-07-2008
		JP 2009515343 A	09-04-2009
		KR 20080077103 A	21-08-2008
		US 2006121701 A1	08-06-2006
		US 2010317144 A1	16-12-2010
		WO 2007056224 A2	18-05-2007
-----			