Optimisation et compréhension des dispositifs à base de Cu2ZnSn(Sx,Se1-x)4 pour applications photovoltaïques en couches minces

Solange Temgoua

▶ **To cite this version:**

Solange Temgoua. Optimisation et compréhension des dispositifs à base de Cu2ZnSn(Sx,Se1-x)4 pour applications photovoltaïques en couches minces. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066687 . tel-01599337

HAL Id: tel-01599337

https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01599337

Submitted on 2 Oct 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UPMC
SORBONNE UNIVERSITÉS

Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie

École Doctorale 397 - Physique - Chimie des Matériaux

Optimisation et compréhension des dispositifs à base de $Cu_2ZnSn(S_x,Se_{1-x})_4$ pour applications photovoltaïques en couches minces

---

Présentée par **Solange TEMGOUA**

Soutenue le 08 Novembre 2016 devant le jury composé de :

Alain LAFOND, Professeur	Rapporteur
Abdelilah SLAOUI, Directeur de Recherche	Rapporteur
Edgardo SAUCEDO, Docteur-Chercheur	Examinateur
Charlotte PLATZER BJÖRKMAN, Professeur	Examinateur
Sophie CASSAIGNON, Maitre de Conférences	Examinateur
Negar NAGHAVI, Directeur de Recherche	Directrice de Thèse
Romain BODEUX, Ingénieur de recherche	Encadrant de Thèse

Table des matières

Introduction générale **1**

1 Etat de l'art sur les kestérites $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ (CZTSSe) **5**
1.1 Contexte général du photovoltaïque 5
1.2 Les technologies photovoltaïques 7
1.2.1 Disponibilité des ressources 8
1.2.2 Question de la ressource en indium et en gallium : choix du $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 9
1.3 Les cellules solaires en couches minces à base de $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ . . . 10
1.3.1 La jonction P-N 10
1.3.2 Structure des cellules solaires $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ 13
1.3.3 Courbes courant-tension (I-V) 13
1.4 Propriétés des matériaux de la famille des kestérites 16
1.4.1 Propriétés cristallines 16
1.4.2 Propriétés optoélectroniques 17
1.4.3 Quels sont les verrous technologiques des absorbeurs kestérites ? 20
1.4.4 Techniques de synthèse des matériaux kestérites 28
1.5 Conclusion 30

2 Techniques expérimentales et méthodes d'analyses **31**
2.1 Synthèse et caractérisation des absorbeurs 31
2.1.1 Dépôt des précurseurs par pulvérisation cathodique 31
2.1.2 Traitement thermique (recuit) des précurseurs 36
2.2 Caractérisations des matériaux en couches minces 38
2.2.1 Spectrométrie de fluorescence X 38
2.2.2 Microscopie électronique à balayage 39
2.2.3 Diffraction des Rayons X 39
2.2.4 Spectroscopie Raman 40
2.2.5 Spectroscopie d'émission optique par décharge luminescente (GD-OES) 42
2.2.6 Quantification des absorbeurs CZTSSe 42
2.3 Formulations de bain de traitement chimique 43
2.4 Caractérisations des cellules solaires à base de CZTSSe 44
2.4.1 Mesure des caractéristiques J-V des cellules solaires sous illumination 44
2.4.2 Rendement quantique 44

2.5 Conclusion 45

3 Mécanismes de formation de l'absorbeur CZTSSe 47
3.1 Formation de CZTSSe à partir des précurseurs métalliques 48
3.1.1 Propriétés du précurseur métallique Cu-Zn-Sn 48
3.1.2 Recuit pur Se de précurseur Cu-Zn-Sn 50
3.1.3 Recuit sulfosélénisant en une étape de précurseur métallique . 53
3.1.4 Recuit sulfosélénisant en deux étapes de précurseur métallique 55
3.1.5 Cellules solaires à base de CZTSSe obtenus par le recuit deux étapes 58
3.2 Formation de CZTSSe à partir des précurseurs soufrés 61
3.2.1 Effet de la température sur le mécanisme de formation du CZTSSe 62
3.2.2 Récapitulatif du mécanisme de croissance 77
3.2.3 Influence du palier de recuit sur la cristallisation du CZTSSe . 78
3.2.4 Conclusion partielle 80
3.3 Impact du recuit sur les performances des cellules 80
3.3.1 Compréhension de l'origine des pertes 82
3.4 Conclusion 84

4 Influence des propriétés de l'absorbeur 87
4.1 Effet de l'épaisseur du précurseur et de l'atmosphère de recuit sur les cellules CZTSSe 87
4.1.1 Analyse de composition des absorbeurs 88
4.1.2 Analyse structurale des absorbeurs 90
4.1.3 Impact de l'atmosphère de recuit et de l'épaisseur sur les propriétés des cellules solaires 94
4.1.4 Conclusion partielle 102
4.1.5 Traitements chimiques de surface 102
4.2 Conclusion 107

5 Contacts arrière à d'oxydes transparents conducteurs 109
5.1 Bref état de l'art et motivation 109
5.1.1 Propriétés des TCO - quelques applications dans le photovoltaïque 111
5.2 Synthèse du CZTSSe sur TCO : SnO_2 :F(FTO) et ZnO :Al (AZO) . . 112
5.2.1 Impact des traitements thermiques sur les TCO 113
5.2.2 Impact du TCO utilisé sur la morphologie des précurseurs . . 117
5.2.3 Etude du recuit des précurseurs Cu-Zn-Sn sur des substrats FTO et AZO 121
5.2.4 Etude du recuit des précurseurs Cu-Zn-Sn-S sur TCO 127
5.2.5 Caractérisations de cellules solaires sur TCO 132
5.2.6 Conclusion 134

Conclusion et perspectives **137**

6 Annexe A Spectrométrie de fluorescence **141**

7 Annexe B MEB/EDX **143**
7.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) 143
7.2 Analyse par Energie de dispersion de Rayons X 143

8 Annexe C Diffraction de rayons X **145**

9 Annexe D La spectroscopie Raman **147**

10 Annexe E Spectroscopie d'émission optique **149**

11 Annexe F Analyse structurale par DRX **151**

12 Annexe G Le recuit mixte S et Se (une étape) **153**

13 Annexe H DRX en incidence rasante **155**

14 Annexe I Spectres Raman fittés **157**

Bibliographie **159**

Introduction générale

Objectifs et challenges de cette thèse

Dans un contexte général d'augmentation de la demande énergétique et de préoccupation croissante face au réchauffement climatique et à la limitation des ressources naturelles, l'utilisation de l'énergie solaire est certaine d'augmenter. Selon l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), la production d'énergie en 2050 engendrera une hausse de la température globale entre 2°C [1] et 6°C [2] [1]. D'après l'AIE, la puissance photovoltaïque installée en 2050 pour la génération d'électricité sera comprise entre 200 GW et 7 TW.

L'avenir des différentes filières photovoltaïques PV dépend évidemment de leur rendement de conversion photovoltaique et de leur coût, mais plus important encore de la disponibilité des ressources. En effet, le prix et la rareté de certains éléments entrant dans la fabrication des dispositifs photovoltaiques sont de sérieux facteurs limitants au déploiement du photovoltaïque à grande échelle. A titre d'exemple, l'argent (utilisé pour les contacts des cellules silicium), l'indium et le gallium sont les éléments limitants dans le cas du Cu (In,Ga)Se_2 (CIGS), le tellurium dans le cas du CdTe, le ruthenium pour les cellules à colorant pour ne citer que ceux-là. La question de la perennité de la production photovoltaïque devient donc pertinente et la nécessité de développer de nouvelles technologies à base d'éléments abondants et non-toxique s'impose ; ceci afin d'alléger la pression sur toutes les technologies photovoltaïques en terme de ressources.

La thèse de doctorat présentée ici s'inscrit dans cette stratégie de développement de matériaux abondants, non toxiques pour des applications photovoltaïques. Les composés de la famille des kestérites, Cu_2ZnSnS_4 (CZTS), $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe), $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$(CZTSSe) sont des candidats prometteurs. Nombreux groupes travaillent sur l'élaboration de ces matériaux via des techniques de synthèse sous vide [2, 3], des procédés atmosphériques [4, 5], les procédés une étape (croissance directe de l'absorbeur sur le substrat)[6] et deux étapes (dépôt du précurseur + recuit) [7]. Le procédé deux étapes semble être le plus adapté pour le développement de cellules solaires à base de CZTSSe. L'étape de recuit présente deux aspects importants : l'insertion du chalcogène (S ou Se) et la recristallisation des précurseurs. L'étude de cette étape de recuit et ses implications sur les propriétés finales de l'absorbeur est indispensable pour l'avenir de la filière kestérite.

Le chapitre 1 présente un bref état de l'art sur le positionnement du photovoltaïque sur le marché de la production énergétique mondiale, ainsi que les motivations de

1. En cas de déploiement accéléré des énergies renouvelables
2. Scénario conservateur

la naissance de la filière kestérite. Le principe de fonctionnement d'un dispositif photovoltaïque est présenté ainsi que l'architecture d'une cellule à base de CZTSSe. Les propriétés structurales du CZTSSe, les challenges concernant la synthèse de ce matériau seront détaillés.

Les différents outils analytiques de synthèse, et de caractérisation des absorbeurs et des dispositifs photovoltaïques finaux seront mentionnés dans le chapitre 2.

L'étude du chemin de réaction et de formation de la phase CZTSSe suivant la nature du précurseur, métallique ou soufrée sera détaillée dans le chapitre 3. En outre, l'influence de l'atmosphère de recuit sur l'incorporation des chalcogènes et la formation des phases secondaires sera discutée. Des conditions de recuit optimales seront déterminées grâce à la compréhension de ces mécanismes de formation .

Le chapitre 4 présente l'impact des différents léviers sur lesquels nous avons travaillé afin d'améliorer à la fois les propriétés de l'absorbeur et des cellules solaires, notamment (i) l'impact de l'atmosphère de recuit, Se pur versus (S+Se), (ii) l'impact de l'épaisseur des précurseurs, (iii) les traitements chimiques de surface.

Le chapitre 5 porte sur le développement de nouvelles architectures de cellules solaires à base des kestérites ; les cellules solaires bifaciales CZTSSe. Les résultats provenant d'une étude comparative préliminaire du recuit des matériaux kestérites déposés sur le molybdène et sur des oxides transparents conducteurs (TCO) comme contacts arrière seront abordés. Il s'agit notamment du SnO_2 :F et ZnO :Al. L'influence du contact arrière sur les propriétés morphologiques, structurales ainsi que sur les propriétés électriques des cellules solaires sera présentée.

Enfin nous présenterons la conclusion de ce travail et les perspectives pour les travaux à venir.

1 Etat de l'art sur les kestérites $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ (CZTSSe)

1.1 Contexte général du photovoltaïque

La conjonction de l'instabilité des marchés des énergies fossiles et l'impératif de protection de l'environnement et de réduction des émissions de gaz à effet de serre imposent une révision des stratégies énergétiques. Ces problématiques ont constitué l'objectif de la COP 21 (30 novembre-12 décembre 2015 à Paris) qui consiste à réduire les émissions de gaz à effet de serre et contenir l'élévation de la température moyenne de la planète en dessous de 2°C d'ici 2100 [8]. Les énergies renouvelables constituent une réponse particulièrement adaptée aux besoins énergétiques considérables des pays émergents qui assurent l'essentiel de la croissance mondiale. Les investissements dans les énergies renouvelables du secteur électrique ont dépassé les investissements nets dans les centrales électriques à combustibles fossiles. De nombreuses études montrent que le mix énergétique a évolué et une redistribution a été opérée. Le secteur électrique (dont l'hydroélectricité, l'éolien et le photovoltaïque) affiche la croissance la plus rapide ainsi que la plus forte augmentation de capacités d'énergies renouvelables [9]. Il est dominé par trois technologies : l'énergie éolienne, l'énergie solaire photovoltaïque et l'hydroélectricité. Dans les énergies renouvelables, l"hydroélectricité domine, suivie d'une évolution intéressante de l'éolien et du photovoltaique. La lumière produite par le soleil représente une source d'énergie inépuisable. En effet, la Terre reçoit en un an environ 7000 fois la consommation mondiale d'énergie de l'humanité.

Le photovoltaïque (PV) est l'une des sources d'énergie renouvelable qui sera la plus déployée à l'avenir avec des perspectives de croissance d'environ 40GW/an de 2015 à 2020. Cette forte progression de l'électricité d'origine solaire se traduit par une volonté manifeste d'intégrer cette ressource dans le mix énergétique. Selon l'Agence Internationale pour l'Energie concernant le photovoltaique, au moins 51 GW ont été installés dans le monde en 2015, soit 30 % de plus qu'en 2014 comme le montre la figure 1.1 . L'Europe a atteint 8.5 GW de capacité installée grâce au Royaume-Uni et à l'Allemagne qui totalisent à eux seuls plus de 5 GW. La demande sur le marché se déplace sur l'Asie qui représentera un marché 3 fois plus important que l'Europe sur la période 2015-2020. Les installations aux Etats-Unis ont crû de 56% en 2015, stimulées par le crédit d'impôt et les locations résidentielles. Plus intéressant car ils sont rarement détaillés, les pays émergents commencent à contribuer significative-

ment à la croissance mondiale : il y'a eu 1.5 GW dans les autres pays américains (amérique latine), 2.5 GW en Asie-Australie. L'Afrique et le Moyen-Orient compte pour 1 GW [10]. Cette augmentation est généralement la conséquence de politiques propres à chaque pays, rendant l'installation des panneaux solaires attractive. Selon l'entreprise américaine d'information économique IHS, les prédictions pour 2016 estiment que les installations dans le monde atteindront les 70 GW de capacité. Les USA, la Chine et l'Inde totaliseront à eux seuls 9.3 GW sur les 10 GW attendus en 2016 [11].

En France, bien que le marché du photovoltaïque a connu un ralentissement des investissements depuis 2011, la capacité totale disponible était de 6.2 GW à la fin décembre 2015, soit une augmentation de 25 % par rapport à l'année précédente, avec une majorité (91%) de systèmes raccordés au réseau public de distribution [12].

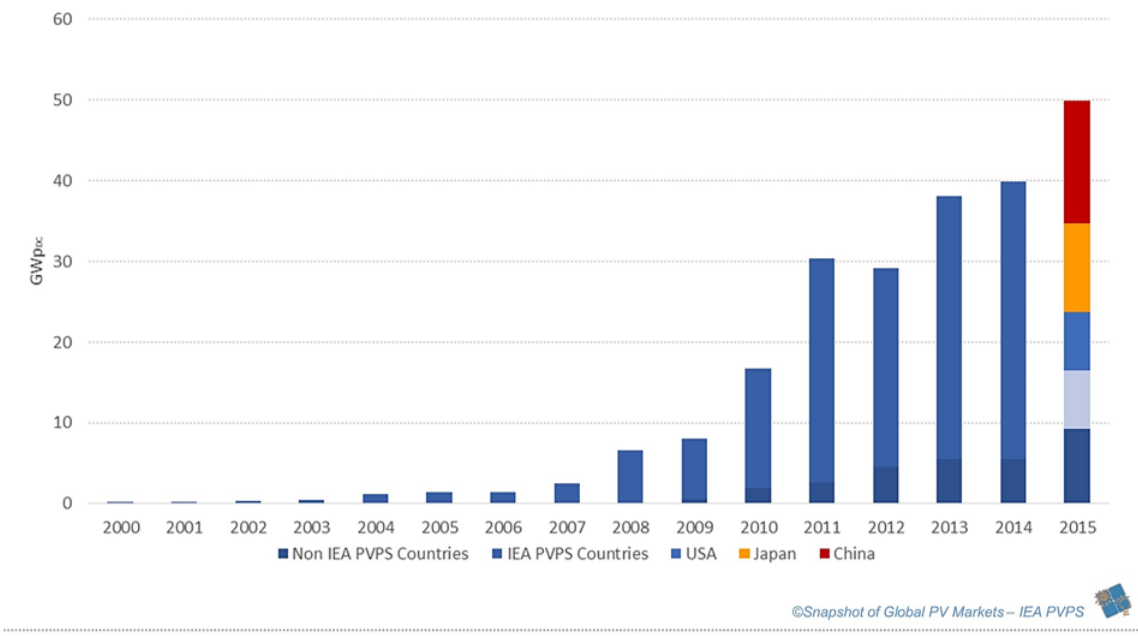


Figure 1.1 – Evolution de la capacité annuelle des installations photovoltaiques dans le monde [10]. IEA PVPS : International Energy Agency Photovoltaic Power Systems Programme

1.2 Les technologies photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques sont classées en deux catégories : Les cellules à base de plaquette (“ wafer”) et les cellules en couches minces. Les cellules de type wafer sont fabriquées à base de plaquettes semiconductrices. Les cellules en couches minces consistent en des couches minces de semiconducteurs différents déposées sur un substrat de verre, plastique ou métallique. La figure 1.2 présente la structure typique des différentes types de cellules solaires.

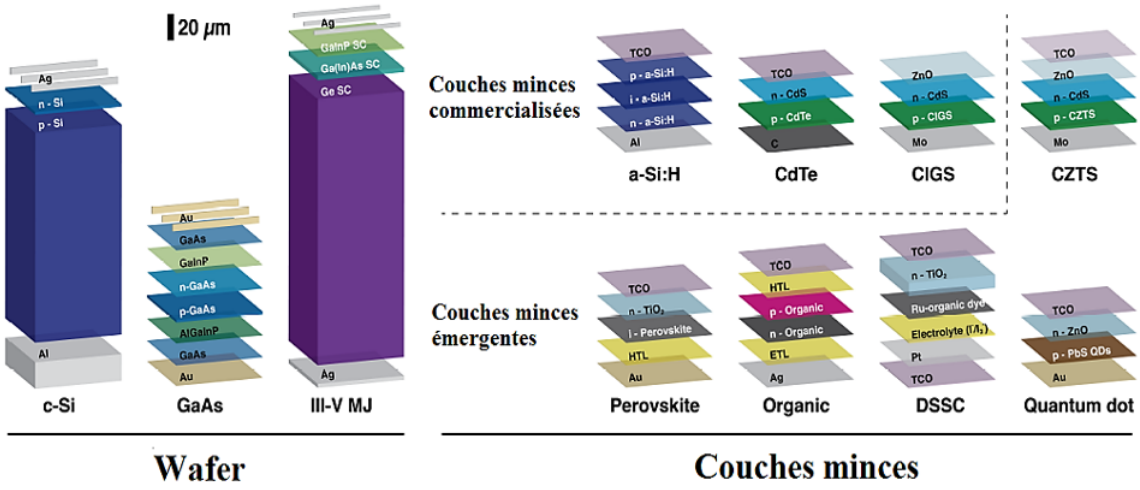


Figure 1.2 – Structures typiques des cellules photovoltaïques classées en deux catégories :les cellules à base de wafer et les cellules en couches minces. Les filières sont généralement classées d’après le nom de la couche absorbante de la cellule. La figure a été adaptée d’après [13]

Les filières telles que le silicium cristallin (c-Si), l’arséniure de gallium (GaAs), les multijonctions III-V sont regroupées dans la catégorie dite wafer, tandis que les filières telles que le silicium amorphe (a-Si :H), le telluriure de cadmium (CdTe), le $Cu_2(In,Ga)Se_2$ (CIGS), le $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$(CZTSSe), les cellules à colorants organiques (DSCC), ou les cellules à base de pérovskites constituent la catégorie couches minces. La réduction du coût de fabrication des cellules photovoltaïques est la principale raison pour laquelle les cellules en couches minces ont vu le jour. En effet, les cellules à base de c-Si requièrent des épaisseurs de l’ordre de 100 µm car le Si est un semiconducteur à bande interdite indirecte et possède en outre un faible coefficient d’absorption. Les cellules en couches minces permettent d’absorber 10 à 100 fois plus de lumière avec des couches d’à peine quelques µm d’épaisseurs. La réduction de matière utilisée est donc un avantage clé pour les filières couches minces.

Une comparaison des performances photovoltaïques des filières développées est résumée sur la figure 1.3 Le Si cristallin reste en tête avec les meilleures performances de

cellules et de modules.Il représente environ 90% de la part du marché des modules commercialisés [13]. Cependant les cellules en couches minces évoluent rapidement, notamment pour le CdTe et le CIGSe. Elles représentent à l'heure actuelle environ 10% de la part du marché.

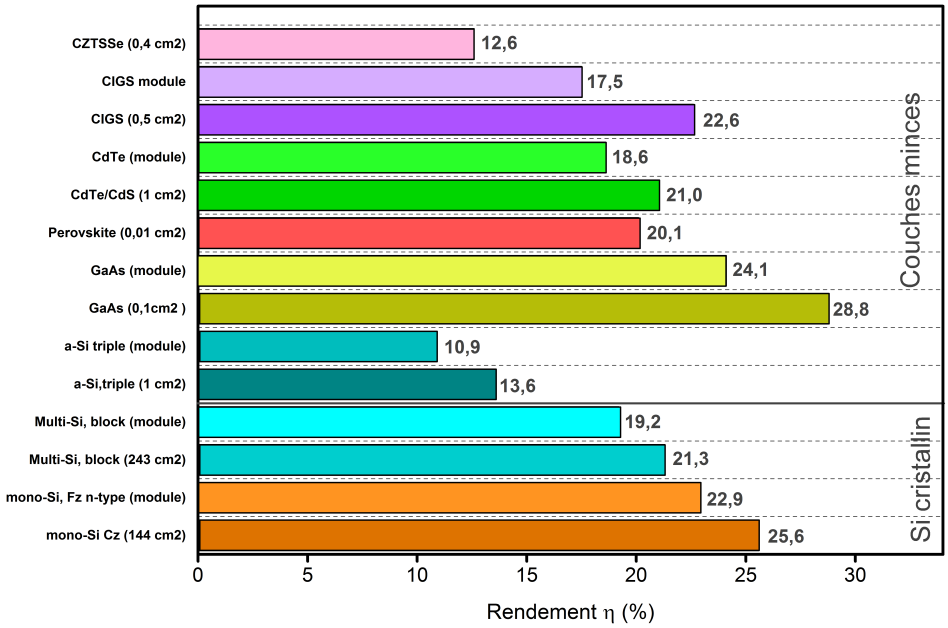


Figure 1.3 – Comparaison des performances des filières photovoltaïques commercialisées [14]. Les meilleurs rendements de cellules et modules sont illustrés. Les données sont extraites dans [15]

Pour qu'un module soit compétitif, le prix du module doit passer sous la barre de 0.7 \$/W. C'est le cas pour les technologies Si et CdTe dont les prix moyens en 2016 varient entre 0.45-0.69 \$/W [16] pour le Si, et 0.58 \$/W pour le CdTe [17]. L'augmentation du volume de production, l'amélioration du rendement de conversion photovoltaïque et des coûts de production ont permi de réduire les prix des modules CIGS à environ 0.4 \$/W [18]. Ce qui place la filière CIGS comme l'alternative la plus compétitive au Si dans la course à la réduction des prix

1.2.1 Disponibilité des ressources

Chaque technologie photovoltaïque possède un ou plusieurs éléments critiques, tels que l'argent utilisé pour les contacts des cellules à base de Si cristallin, l'indium et la gallium pour le CIGS, le tellurium pour le CdTe, le ruthénium pour les cellules à colorants, le germanium, l'or pour les III-V [19, 20]. Les métaux tels que le cadmium, le gallium, l'indium, le tellurium sont des produits dérivés mineurs de la production d'autres métaux tels que le cuivre, le zinc, l'aluminium. Leur disponibilité est donc fortement dépendante de la production des métaux. Il se pose donc la question

pertinente de la pérennité de l'industrie photovoltaïque, et la nécessité de développer des nouveaux matériaux performants à base d'éléments abondants et non toxiques s'impose.

1.2.2 Question de la ressource en indium et en gallium : choix du $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$

L'indium est présent en faible quantité dans les gisements de zinc [21]. Il faut environ une tonne de zinc pour extraire une dizaine de gramme d'indium. La production mondiale actuelle d'indium est de l'ordre de 600 t par an [22, 23], et une fraction significative de cette production est utilisée dans l'industrie microélectronique. Les écrans à cristaux liquides (en anglais LCD), GPS (Global Positioning System), smartphones, tablettes, ordinateurs...contiennent en moyenne un gramme d'indium, sans oublier les panneaux solaires à base de CIGS. Les écrans LCD utilisent 65% de la production mondiale en In, alors que le photovoltaïque en consomme environ 5% [21]. L'industrie microélectronique a explosé ces 15 dernières années, multipliant le cours de l'indium par 10 entre 2000 et 2005. Son prix est passé de 100$/kg en 2000 à 1000$/kg en 2005 [24]. Bien que la forte demande en indium a poussé les industries de recyclage à développer une activité de récupération de ce métal, les quantités demeurent encore relativement faibles. Pour une tonne de déchet d'écran LCD, 174g d'indium peuvent être recupérés [25].

Les wafers de GaAs et GaN sont très utilisés dans les circuits intégrés, et des dispositifs optoélectroniques qui incluent les diodes laser. Environ 57% de la production de gallium est utilisé dans les circuits intégrés [23]. Les circuits intégrés à base de GaAs sont très utilisés dans les applications de défense à cause de leurs propriétés uniques pour ces applications.

Table 1.1 – Production mondiale des principaux métaux sources et des produits dérivés en 2015. Les données proviennent de U.S. Geological Survey 2016 [23]

Métaux primaires	Produits dérivés	Production du produit dérivé (en tonnes métriques)	Prix du métal raffiné ($/Kg)
Aluminium, Zinc	**Gallium (Ga)**	160	295
Zinc	**Indium (In)**	755	460
Zinc	**Cadmium (Cd)**	24200	1.8
Cuivre	**Tellurium (Te)**	> 120	89
Cuivre	**Sélénium (Se)**	>2340	17
Cuivre (Cu)		18700	5.8
Zinc (Zn)		13400	2.3
Etain (Sn)		294000	1.7
Soufre (S)		70100	0.2

Le tableau 1.1 présente la production annuelle des métaux primaires, ainsi que les produis dérivés raffinés à la fin 2015 d'après U.S. Geological Survey. Le prix de certains éléments augmente jusqu'à 80 fois, le prix du métal primaire, comme dans le cas de l'indium.

Des prévisions concernant l'avenir du CIGS ont été réalisées par plusieurs auteurs [21, 26] . Fthenakis et al [21] ont évalué pour une production annuelle d'une puissance de 20 GW, il n'y aurait pas de blocage jusqu'en 2020. Au-delà, il devient plus qu'urgent d'économiser de l'indium. Une solution intéressante considérée par l'auteur est de réduire l'épaisseur de la couche de CIGS tout en augmentant les rendements. Si l'on imagine un scénario où l'on passe d'une cellule standard de CIGS d'épaisseur 1.6 µm d'efficacité 11.2% à une cellule d'épaisseur 1 µm d'éfficacité à 16%, la quantité d'indium passerait de 83 tonnes/GW à 11-20 tonnes/ GW en 2020, ce qui permet d'envisager la poursuite du développement à grande échelle de la filière CIGS [21]. Cette stratégie est étudiée au laboratoire IRDEP dans le cade du projet ANR UltraCIS^M, où des épaisseurs en deça de 300 nm sont ciblées avec des configurations adaptées pour augmenter les rendements.

Une autre alternative également étudiée à l'IRDEP permettant de réduire la consommation d'indium est de travailler avec des microcellules sous concentration lumineuse. En intercalant un dispositif concentrateur (à base de lentilles ou mirroirs) entre le soleil et la cellule, une surface beaucoup plus petite peut être utilisée et ainsi augmenter le rendement des cellules entre 30 et 40% au minimum.

Le développement de nouveaux matériaux à base d'éléments plus abondants et non toxiques est également une voie très prometteuse pour perenniser les filières photovoltaïques à base de chalcogénures. Le CZTSSe est le matériau le plus engageant pour le développement d'une nouvelle filière photovoltaïque. Sa production ne serait pas dépendente de la disponiblité des éléments, car le cuivre, le zinc, l'étain, le soufre/sélénium ne présente pas de restrictions en termes de disponibillité.

Les matériaux de la famille des kestérites, Cu_2ZnSnS_4 (CZTS), $Cu_2ZnSnSe_4$(CZTSe) et $Cu_2ZnSn(S_x,Se_{1-x})_4$ (CZTSSe) sont particulièrement attractifs pour un développement à grande échelle du photovoltaïque, en plus de leur avantages économiques intéressants. L'intérêt pour ces matériaux est d'autant plus grandissant que des résultats encourageants ont été récemment obtenus par Kim et al. dont les meilleurs rendements sont à 12.7% [27].

1.3 Les cellules solaires en couches minces à base de $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$

1.3.1 La jonction P-N

Les dispositifs PV ou cellules solaires sont constitués d'une supperposition de matériaux semiconducteurs. Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire est

basé sur les propriétés électriques des semiconducteurs. Les semiconducteurs sont constitués d'atomes liés ente eux dans une structure périodique et ordonnée (réseau cristallin) et d'électrons faiblement liés. Les semiconducteurs sont caractérisés par une conductivité électrique intermédiaire entre celle d'un métal (conducteur) et d'un isolant. Lorsque tous les électrons sont dans des états d'énergie liés, ie dans la bande de valence, la conduction est nulle et le semiconducteur se comporte comme un isolant. Si un électron est excité avec une énergie supérieure ou égale égale à celle de la bande interdite, par excitation thermique ou absorption d'une source lumineuse comme c'est le cas pour une cellule photovoltaïque, l'électron est libéré de son état lié dans la bande de valence (BV) pour un état libre dans la bande de conduction (BC). L'absence d'électron dans la bande de valence est vue comme une quasi particule de charge positive appelée trou. Ce sont ces particules chargées libres (électrons et trous) qui sont responsables de la conduction électrique dans les semiconducteurs. Dans un semiconducteur à la température ambiante, il y'a suffisamment d'électrons excités dans la bande de conduction, et le semiconducteur est conducteur.

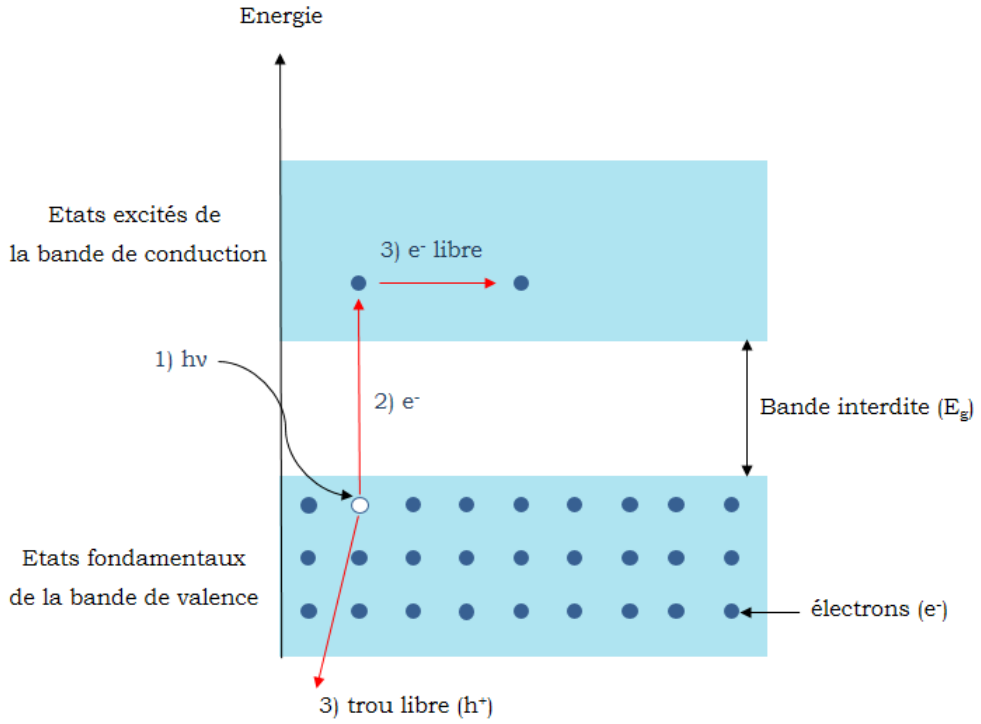


Figure 1.4 – Représentation schématique de la structure électronique de bande d'un semiconducteur. 1) Un photon incident $h\nu > E_g$. 2) Promotion d'un électron de la BV vers la BC, créant un trou dans la BV. 3) Porteurs libres (électrons de la BC et trous de la BV) de se déplacer et participant à la conduction du matériau.

Un semiconducteur sera dit de type P (N) lorsque les porteurs libres majoritaires

sont des trous (électrons). Le niveau de Fermi pour un semiconducteur P (N) est proche de la bande de valence (bande de conduction). L'énergie de ces électrons est décrite par une structure électronique dite en bande, comme visible sur la figure 1.4. L'énergie de bande interdite (bandgap en anglais) est l'énergie qui sépare les bande d'énergie inférieure ou bande de valence (BV) et la bande d'énergie supérieur ou bande de conduction (BC).

La meilleure solution pour séparer les charges électriques consiste à utiliser un champ électrique. C'est pourquoi le fonctionnement même des cellules photovoltaïques repose sur l'utilisation de la jonction P-N. Dans une jonction P-N, les propriétés électriques dépendent fortement de l'alignement de bandes à l'interface des deux matériaux semiconducteurs constituants la jonction. Il a été démontré que l'alignement de bande [1] favorable pour l'obtention de meilleures performances est de type « spike » [28, 29]. Des études expérimentales réalisées par Haight et al ont conclu que l'alignement de bandes entre CZTSSe et CdS est de type spike, et était faiblement dépendant de [S]/([S]+[Se]) [30]. La figure 1.5 représente un diagramme de bande entre une couche de CZTSe et de CdS.

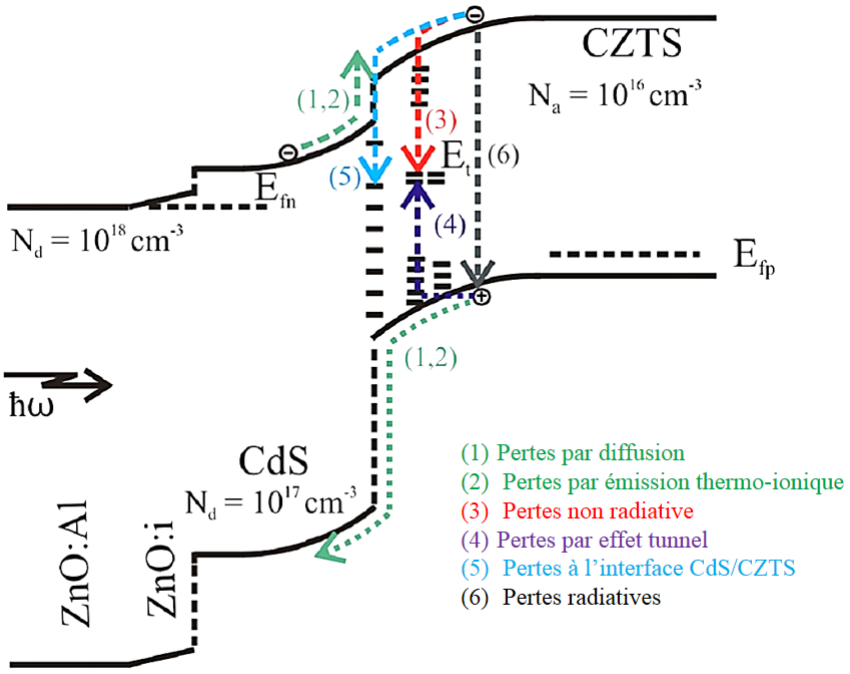


Figure 1.5 – Diagramme de bande d'une cellule type CZTSe/CdS. Les différents mécanismes de transport sont illustrés. [Adaptée de [31]

1. Il existe deux types d'alignement de bande ; le « spike » où le minimum de la BC de la couche *n* est supérieur au minimum de la BC de la couche p. Le cas contraire, le « cliff » correspond au cas où le minimum de la BC de la couche n est inférieur au minimum de la BC de la couche *p*.

1.3.2 Structure des cellules solaires $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$

La structure des cellules CZTSSe est basée sur un empilement verre/Mo/CZTSSe/CdS/i-ZnO/ZnO :Al. Celle-ci est présentée dans la figure 1.6.

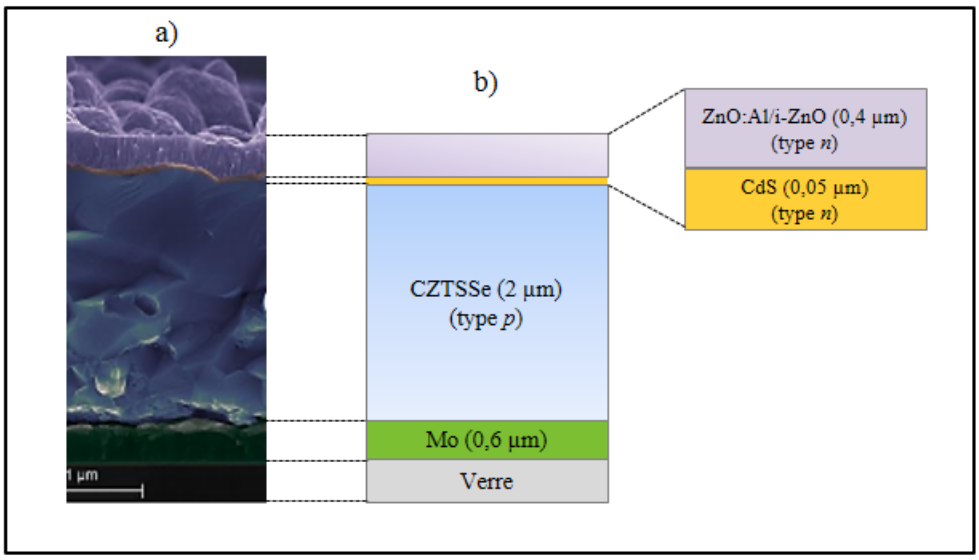


Figure 1.6 – Structure en coupe d'une cellule CZTSSe : image en coupe transverse MEB (a), schéma explicatif (b)

Dans ce type de structure, les couches constitutant l'empilement sont :

- un substrat de verre sodocalcique ~ 2-3 mm d'épaisseur

- une couche de molydène (Mo) (0.5-1 µm) utilisée comme contact arrière

- l'absorbeur CZTSSe (1.5- 2.5 µm) qui est un semiconducteur de type p

- une fine couche (50 nm) à base de sulfure de cadmium CdS, In_2S_3, Zn (O,S) de type n appelée couramment la couche tampon

- la couche fenêtre comme contact avant (400 nm) constituée de ZnO intrinsèque et ZnO :Al

- la couche antireflet pour réduire les pertes optiques par reflexion.

1.3.3 Courbes courant-tension (I-V)

Les caractéristiques courant-tension ou courbes I(V) illustrent le comportement électrique d'une jonction p-n idéale à la lumière et à l'obscurité (figure 1.7a) . Afin d'étudier les propriétés d'une cellule solaire, un circuit équivalent est utilisé comme modèle d'étude de la cellule (figure 1.7b).

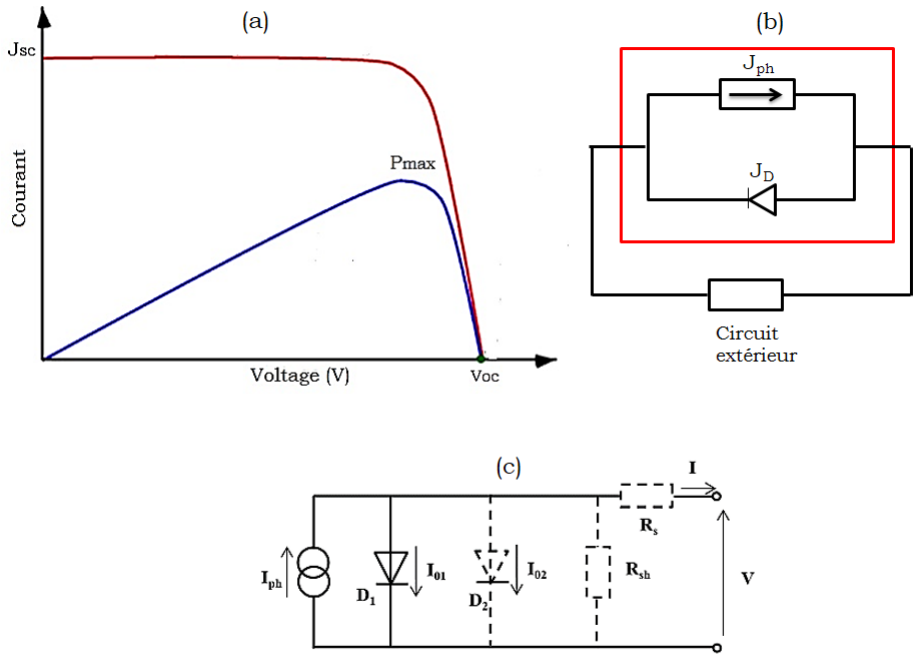


Figure 1.7 – Caractéristiques J(V) d'une jonction P-N idéale sous illumination (a). Modèle de circuit équivalent (b).

Le courant qui traverse une cellule sous illumination peut être exprimé sous la forme de l'équation ci-dessous :

$$J = J_{ph} - J_0(e^{(qV/nk_BT)} - 1) \qquad (1.1)$$

où J_{ph}est le photocourant (A/m^2) et

$$J = J_0(e^{(qV/nk_BT)} - 1) \qquad (1.2)$$

est la densité de courant de diode à l'obscurité. Le terme en exponentiel caractérise le courant à travers une diode. J_0 est la densité de courant de saturation inverse ou courant de fuite. Il est dû au transport des porteurs minoritaires par le champ électrique crée dans la zone de charge d'espace. Le courant de saturation permet de mesurer les recombinaisons dans la cellule. V est la tension appliquée en Volts, q la valeur absolue de la charge de l'électron ($1.6x10^{-19}C$), k_B la constante de Boltzmannn et T la température en Kelvin. n est le facteur d'idéalité de la cellule, qui renseigne sur la qualité de la jonction et le type de recombinaison dans la cellule. Il varie entre 1 et 2.

Par ailleurs, en fonctionnement réel, une cellule est le siège de phénomènes résistifs dûs aux matériaux utilisés et à leur fabrication :

— Les résistances de contact et de connexion associées à une résistance série R_s
— Les résistances dûes aux courants de fuite dans la diode et aux effets de bord dans la jonction associés à une résistance parallèle R_{sh}

Physiquement, ces effets résistifs sont représentés en ajoutant une seconde diode en parallèle et deux résistances sur le schéma électrique équivalent de la cellule photovoltaïque (figure 1.5c). L'expression de la caractéristique I-V devient alors :

$$J = J_{ph} - J_{01}(e^{(V+JR_s)/nk_bT} - 1) + J_{02}(e^{(V+JR_s)/nk_BT} - 1) - \frac{V + JR_s}{R_{sh}} \quad (1.3)$$

Dans les cellules de bonne qualité, la résistance shunt est supérieure à 10 kΩ et la résistance série est inférieure à 1Ω.

Les courbes J(V) donnent accès à quatre paramètres qui renseignent sur les performances de la cellule solaire. Les caractéristiques courant-tension à l'obscurité donnent également des informations sur les propriétés des cellules solaires, via la détermination des paramètres de perte (R_s, R_{sh}, n, J_0) qui dictent les performances électriques des cellules. Le rendement de conversion photovoltaïque d'une cellule solaire est donné par le ratio entre la puissance maximale que peut délivrée le dispositif sur la puissance du rayonnement incident. Il est donné par la relation

$$\eta = \frac{Pmax}{Pin} \quad (1.4)$$

La puissance maximale générée par une cellule solaire est donnée par le produit

$$Pmax = Imax \times Vmax \quad (1.5)$$

D'autres paramètres significatifs permettant de définir les performances sont le V_{oc}, le J_{sc}, le FF. Le V_{oc} représente la tension maximale que peut délivrer la cellule en circuit ouvert. Il représente aussi la différence des quasi-niveaux de Fermi. Plus le V_{oc} d'une cellule est élévé, plus la qualité de la cellule est meilleure, car plus faible est le taux de recombinaison des porteurs photogénérés. Le J_{sc} est le courant maximal dans la cellule lorsqu'elle est en court-circuit. Ce courant résulte de la collecte des porteurs photogénérés dans la cellule. Le facteur de forme FF est le rapport entre la puissance maximale fournie par la cellule sur le produit J_{sc} x V_{oc}, soit :

$$FF = \frac{Jmax \times Vmax}{Jsc \times Voc} \quad (1.6)$$

En remplaçant le produit J_{max} x V_{max} dans l'équation (1.4), le rendement de conversion photovoltaïque en pourcentage d'une cellule solaire s'exprime en fonction des paramètres définis plus haut :

$$\eta(\%) = \frac{FF \times Jsc \times Voc}{Pin} \times 100 \quad (1.7)$$

1.4 Propriétés des matériaux de la famille des kestérites

1.4.1 Propriétés cristallines

Les matériaux CZTSSe cristallisent dans une structure tétragonale qui peut être de type kestérite (groupe d'espace $I\overline{4}$) [32, 33, 34] ou stannite (groupe d'espace $I42^{-}m^{-}$) [33]. Cette structure cristalline dérive de la structure cubique Zn blende. La figure 1.7 illuste les différents types de structures cristallines. Partant de la structure Zn blende (groupe II-VI), la structure tétragonale chalcopyrite est obtenue par une substitution croisée des éléments, tout en maintenant la règle de l'octet (figure 1.b) : Zn (II) est substitué par Cu (I) et Ga (III) et en doublant l'unité de maille . En substitutant le Ga (III) par le Zn (II) et Sn (IV), les structures kestérite et stannite sont obtenues (figure 1.7 c-d) [35]. La principale différence entre ces deux structures réside dans la distribution des cations : dans la structure kestérite, les couches de cations s'alternent suivant l'ordre CuSn, CuZn, CuSn et CuZn à z =0,1/4,1/2, 3/4 respectivement. Par contre, la structure stannite présente un ordre d'empilement des couches cationiques ZnSn, Cu_2, ZnSn, Cu_2. Une autre différence structurale est la position des anions. Dans la structure stannite, les anions sont situés sur des mirroirs de plan (110), alors que dans la structure kestérite, cette symmétrie est perdue.

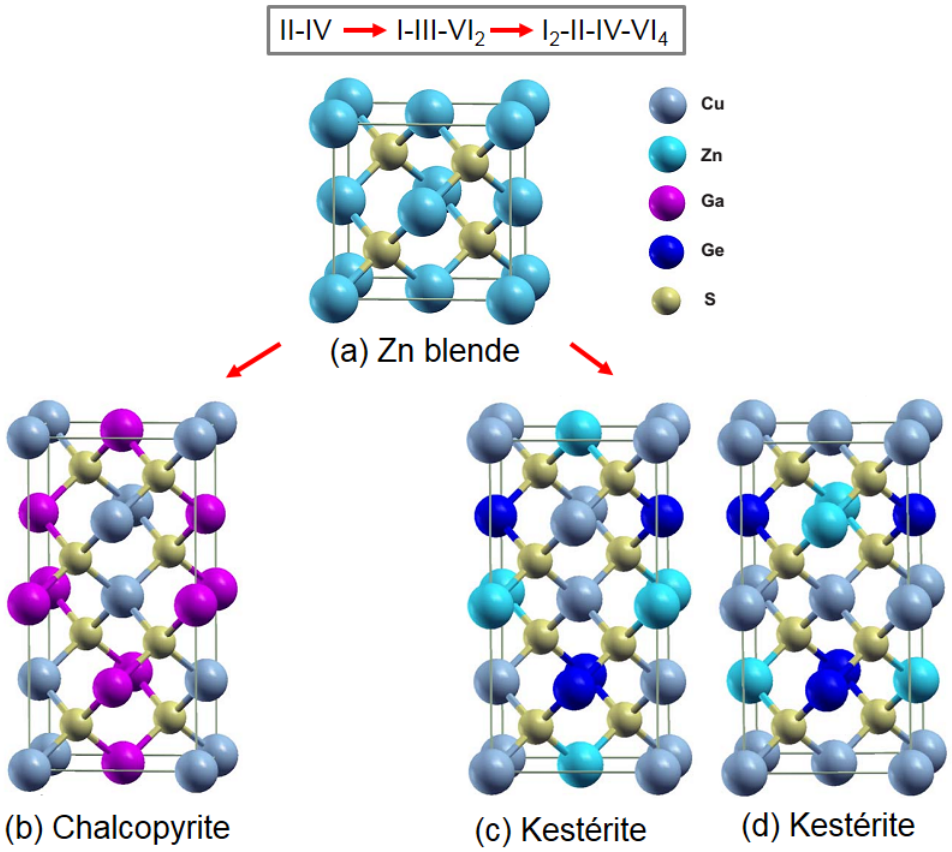


Figure 1.8 – Représentations des structures critsallines de la Zn blende (a), la chalcopyrite (b), la kestérite (c) et la stannite (d). Adapté de [35]

A cause de leurs rayons atomiques extrêmement voisins, le Cu (128 pm) et le Zn (134 pm) peuvent occuper des positions aléatoires dans les plans z=1/4 et 3/4. Cette variante est appelée kestérite désordonnée. La structure kestérite est considérée comme étant plus stable que la stannite. C'est cette structure qui sera considérée dans la suite de cette thèse.

1.4.2 Propriétés optoélectroniques

Les propriétés optoélectroniques d'un absorbeur doivent satisfaire un certain nombre de critères nécessaires pour une meilleure éfficacité outre l'abondance des éléments rentrants dans la composition du matériau déjà présentée dans la section précédente. Parmi ces critères on peut citer :

— **L'absorption du matériau** : le coefficient d'absorption détermine la profondeur dans le matériau à laquelle les photons peuvent pénétrer avant d'être absorbés. Plus celui-ci est élevé, meilleure sera l'absorption de la lumière et moindre sera l'épaisseur de l'absorbeur utilisée. Les matériaux CZTSSe ont

un cefficient d'absorption $> 10^4 cm^{-1}$ qui est convenable pour développer des cellules solaires en couches minces [36, 37, 38] .

— **Le dopage** : le but du dopage est de pouvoir manipuler le type de la conductivité électrique, la mobilité, la durée de vie des porteurs dans un semiconducteur par addition contrôlée d'impuretés dans le matériau. Dans les cellules solaires à base de chalcogénures comme le CIGSSe ou le CZTSSe, le dopage et dans une plus large mesure la densité des défauts dépendent fortement de la stoéchiométrie. A cause du nombre assez important des éléments (multivalents) constituants ces matériaux, en l'occurence 5, le nombre de défauts possibles pouvant être créer à cause d'un écart à la stoéchiométrie est élevé [34, 39, 40]. Les matériaux kestérites de composition stoéchiométrique ont une conductivité intrinsèque de type ***p*** principalement due à l'antisite accepteur Cu_{Zn}[41, 42] et aux lacunes de V_{Cu} d'après les calculs ab-initio. La figure 1.9 représente la densité de dopage mesurée expérimentalement en fonction de la composition de l'absorbeur CZTS en termes des ratios [Cu]/([Zn]+[Sn]) et [Zn]/[Sn].

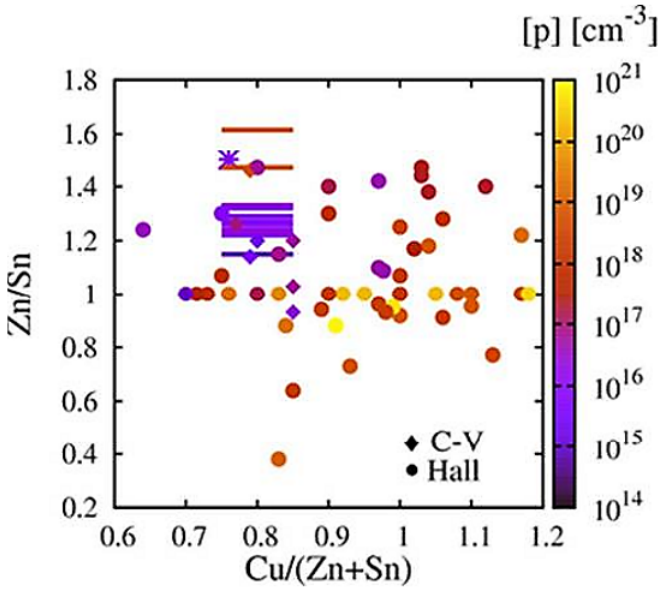


Figure 1.9 – Valeurs expérimentales du taux de dopage en fonction des ratios [Cu]/([Zn]+[Sn]) et[Zn]/[Sn] mesurées par effet Hall et C(V) dans les absorbeurs CZTS.[43]

D'après cette figure, le taux de dopage augmente avec la concentration en Cu. En effet, travailler sous condition Cu-riche favorise la formation de phases telles que $Cu_x(S,Se)_y$ qui sont très conductrices [44]. Les compositions correspondantes aux meilleures celllules reportées sont [Cu]/([Zn]+[Sn]) =0.8-0.9 et [Zn]/[Sn]=1.1-1.2, soit Cu-pauvre, Zn-riche [45, 42, 46] [46]. Sur la figure 1.9, ces compositions correspondent à des taux de dopage compris entre 10^{15}et 10^{16}cm^{-3} qui sont des valeurs

des dopages des meilleures cellules.

— **L'énergie de bande interdit**e : pour produire des cellules performantes d'après la limite théorique de Schokley et Queisser, l'énergie de la bande interdite doit être située autour de 1.34 eV pour une jonction P-N, ce qui correspond à un maximum d'éfficacité théorique de 33.7%. La famille des semiconducteurs CZTSSe ont l'avantage d'avoir une bande interdite directe : le CZTSe a une bande interdite de 1.0 eV et celui du CZTS est de 1.5 eV [46]. La structure électronique de bandes des kestérites montrent que les états de la bande de conduction (BC) résultent du couplage des états *s* de Sn avec les états *p* des chalcogènes S ou Se. ceux de la bande de valence (BV) résultent du couplage des états *3d* du Cu avec les états *p* des chalcogènes [47]. De ce fait, trois stratégies de modulation du gap découlent de ces conclusions :

1. Il est possible de fixer un seul type de chalcogènes et faire des substitutions cationiques en remplaçant soit le Cu (pour jouer au niveau de la BV) ou le Sn (pour jouer au niveau de la BC). Des travaux récents encourageants sur la substitution partielle du Cu par de l'argent montrent qu'il est possible de controler le gap et d'améliorer le V_{oc}[48, 49]et d'atteindre 7,2%. La substitution Cu-Li se revèle également prometteuse pour augmenter la bande interdite et donc le V_{oc} avec des rendements atteignants 7% [50]. Par ailleurs, la substitution partielle de Sn par Ge est d'autant plus prometteuse qu'elle permet d'atteindre des rendements supérieurs à 10% [51].
2. D'autre part il est possible de faire varier uniquement les proportions des chalcogènes dans le matériau en laissant fixe les cations. Le rôle des chalcogènes dans les bandes de conduction et de valence montre que modifier le ratio S/Se conduit à un décalage de ces deux bandes et donc sur la largeur de la bande interdite. Sur la figure 1.9, il peut être constaté que l'alignement de bandes entre CZTSe et CZTS est de type I [2] [34], en particulier, le décalage des bandes de conduction est d'environ ~ 0.35 eV, et le décalage des bandes de valance est d'environ ~ 0.15 eV [34]. Ceci confirme bien que la variation du taux de [S]/([S]+[Se]) affecte majoritairement la bande de conduction par rapport à la bande de valence. En outre, la figure 1.10 illustre la variation quasi-linéaire de l'énergie de bande interdite avec le ratio[S]/([S]+[Se]). C'est l'approche la plus répandue dans la communauté scientifique pour moduler la largeur de la bande interdite : à savoir le contrôle du ratio [S]/([S]+[Se]). C'est également celle qui donne les meilleures performances actuelles 12.7% [27].
3. La dernière stratégie est de combiner les deux à savoir substituer simultanément des cations et des anions. Par exemple, le cadmium (Cd) pour substituer le Zn [52], le germanium (Ge) pour substituer Sn [53, 54, 51, 55].

2. la bande valence est plus élevée et la bande de conduction est plus faible du coté du CZTSe par rapport au CZTS

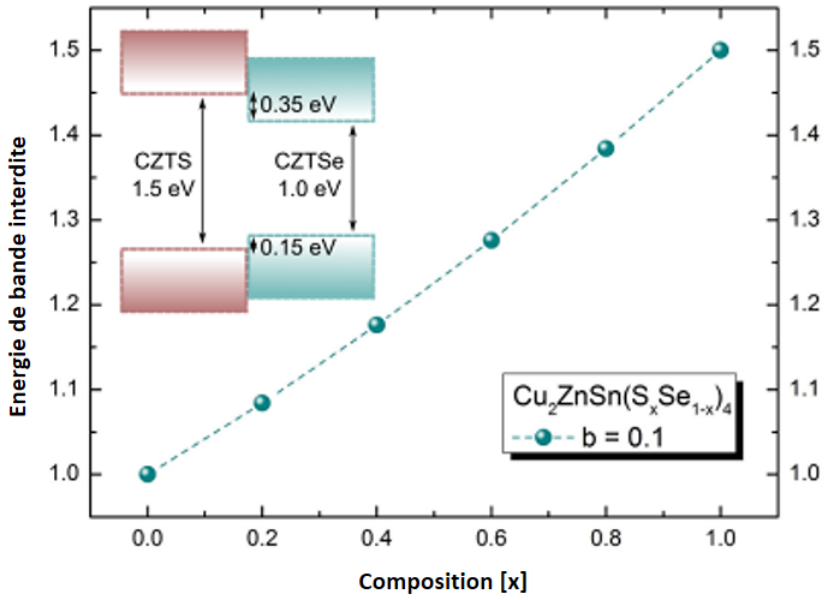


Figure 1.10 – Variation de l'énergie de bande interdite du $CZTS_xSe_{1-x}$ en fonction du taux x=[S]/([S]+[Se]) [56]

1.4.3 Quels sont les verrous technologiques des absorbeurs kestérites ?

Les cellules solaires à base de kestérites sont encore à leurs stades de développement : l'augmentation des rendements de cellules solaires aussi bien que le développement d'un procédé de synthèse économiquement viable sont les clés du succès futur d'une technologie photovoltaïque. Bien que des progrès sur la compréhension de ce matériau et les performances des cellules aient beaucoup évolué ces dernières années, un certain nombre de problèmes fondamentaux sur ce matériau doivent encore être résolus avant que la filière des kestérites ne deviennent compétitives par rapport aux technologies déjà présentes sur le marché.

1.4.3.1 Mécanismes de perte dans les cellules solaires à base des kestérites

Il était attendu que la structure kestérite ait les mêmes propriétés optoélectroniques que la structure chalcopyrite (CIGS) à cause de leurs structures cristallines similaires et des substitutions isovalentes qui différencient les deux matériaux. Dans le but de jeter les fondations sur une discussion sur les mécanismes de pertes dans les cellules solaires à base des kestérites, nous avons illustré sur la figure 1.11 les caractéristiques des meilleures cellules reportées dans la littérature (rendements $> 5\%$) afin de les comparer à des cellules idéales sans pertes d'après la limite de Shockley et Queisser (abbrégée LSQ sur la figure).

Sur la figure 1.11a où sont reportés les rendements des cellules solaires actuelles, les performances sont encore très loin de celles prévues par la théorie bien que l'intervalle d'énergie de bande interdite soit favorable. Les densités de courant de court-circuit (J_{sc}) de ces cellules sont comparées à des cellules idéales (dans la LSQ) sur la figure 1.11b). En tenant compte des pertes sur le courant d'une cellule idéale, on considère que l'effet d'une couche antireflet (CAR) provoque des pertes optiques estimées à 15% (valeur basée d'après les cellules record CIGSe) contre une valeur de 24% en l'absence de cette couche (courbe en vert). Le déficit du V_{oc} des cellules CZTSSe et CIGS est comparé à celui qu'on obtiendrait dans la LSQ sur la figure 1.11c. Le déficit du V_{oc} peut être défini comme étant l'écart entre le V_{oc} et le rapport E_g/q d'une cellule.

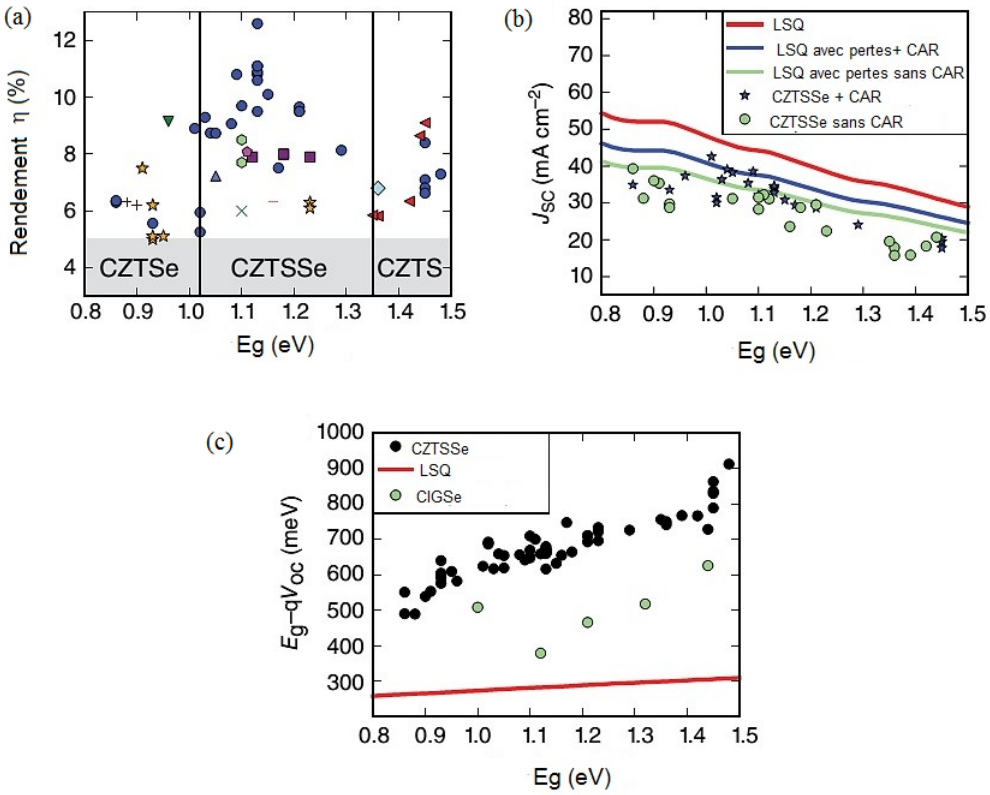


Figure 1.11 – (a) Rendements des cellules solaires idéales dans la limite de Schockley et Queisser (LSQ). (b) Comparaison entre les efficacités des cellules CZTSSe publiées en fonction de leur gaps. (c) Densités de courants (J_{sc}) des cellules CZTSSe en fonction de la bande interdite, comparées à des cellules dans la LSQ avec ou sans pertes optiques. (d) Comparaison entre les pertes de V_{oc} pour les meilleures cellules CZTSSe et CIGSe en fonction de la bande interdite. Figure adaptée de [57].

Il est clairement évident que la principale limitation des cellules à base de CZTSSe

est le déficit de V_{oc}. Les valeurs de V_{oc} pour le CZTSSe sont très inférieures (~ 400 mV) à celles correspondantes pour le CIGSe. Ce déficit est d'environ 500 mV pour les cellules CIGS record [58], alors qu'il chute jusqu'à plus de 650 mV pour les cellules CZTSSe [59].

Dans la littérature, plusieurs hypothèses ont été émises pour essayer de comprendre cette perte de V_{oc}. Elles sont regroupées en trois grandes catégories : (1) l'activité des défauts, (2) la complexité du diagramme de phase des kestérites et, (3) les interfaces avant et arrière [58].

⋆ ***L'activité des défauts***

La complexité des défauts intrinsèques aux composés kestérites se reflète sur leurs faibles V_{oc}. Les courants de saturation [3] J_0 sont de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-3} mA.cm^{-2} [60], soit 3 ordres de grandeur au moins plus élevés que leurs correspondants CIGS [61]. Dans le cas du CZTSSe, les défauts responsables des recombinaisons incluent des défauts profonds (situés en milieu de la bande interdite) et des centres recombinants aux interfaces. Cependant suivant que l'absorbeur est du CZTS, du CZTSe ou du CZTSSe, les mécanismes de recombination dominants ne sont pas les mêmes [57]. Pour les cellules à base de CZTSe, le mécanisme de recombinaison dominant a lieu dans le bulk de l'absorbeur, tandis que pour les cellules à base de CZTSSe, les recombinaisons sont dominantes aux interfaces [57]. D'autres travaux mettent en exergue d'autres facteurs limitants le V_{oc} comme les fluctuations de potentiel induites par la forte densité de défauts compensés dans les kestérites [62, 63], un contact CZTSSe/Mo non ohmique pour des CZTSSe faiblement dopés (~10^{15} cm^{-3}) et des "tail states" qui causent un piègeage du niveau de Fermi aux interfaces [64]. La question de savoir finalement jusqu'à quel point les causes énumérées ci-dessus (défauts profonds ou compensés, centres recombinants aux interfaces) contribuent au déficit de V_{oc} reste encore irrésolue.

⋆ ***La complexité du diagramme de phase des kestérites***

L'élaboration d'une phase kestérite pure n'est pas une tâche aisée à cause du faible écart à la stoéchiométrie tolérée par ces matériaux, comme cela est observé sur la figure 1.12. Les calculs ab-initio revèlent que la zone de stabilité d'une phase pure de CZTSSe stoéchiométrique pendant sa synthèse est très étroite [32] ; ce qui signifie que le nombre de phases secondaires qui peuvent potentiellement être formées en compétition avec la phase pure de CZTSSe est élevé [65]. L'obtention de cellules solaires performantes à base de CZTSSe requière une phase pure de CZTSSe de stoéchiométrie Cu-pauvre, Zn-riche. Or il est davantage plus probable de former des phases secondaires que la composition idéale pour les cellules solaires est sous-stoéchiométrique en Cu et sur-stoéchiométrique en Zn. En outre, suivant qu'il s'agisse de CZTS, CZTSe ou CZTSSe, les conséquences des écarts à la stoechiométrie sont différents. Les travaux de Choubrac et al. sur l'impact sur la structure

3. Or il est connu que les courants de saturation sont des indicateurs de taux de recombinaison dans la cellule. Plus ils sont élevés, plus la cellule souffre de recombinaisons.

des écarts à la stoechiométrie ont révélé que pour les composés CZTS, de faibles inhomogénéités de dépôt pouvaient conduire à des grains de composition très différentes et donc plus facilement mener à des phases secondaires. Ce qui n'est pas le cas des composés à base de Se (CZTSe) dont la région d'existence est beaucoup plus grande : en d'autres termes des fluctuations de compositions du même ordre peuvent conduire à une phase de CZTSe avec une probabilité plus faible de former des phases secondaires [66].

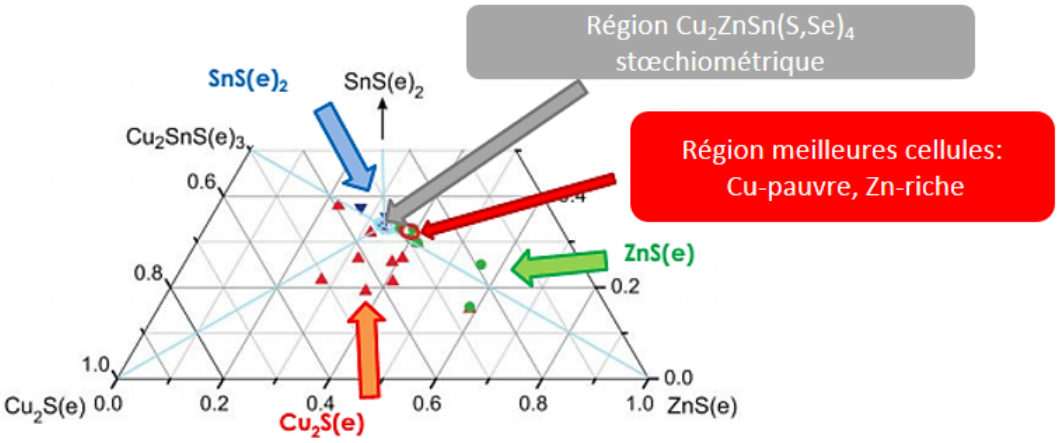


Figure 1.12 – Coupe en section du diagramme de phase du CZTSSe avec la zone de formation de la phase pure (ellipse en bleu), la zone des meilleurs rendements (ellipse en rouge), et les différentes phases secondaires détectées dans la littérature. Adaptée de [67]

En outre, parmi les possibles phases secondaires qui peuvent être formées, certaines sont conductrices, d'autres induisent des shunts dans la cellule :

- les phases de Cu_x-S(e) sont très conductrices et provoquent des court-circuits dans la cellule. Elles peuvent aussi être responsables de l'augmentation de la concentration des trous dans le CZTSSe [68].
- Les phases SnSe/$SnSe_2$ peuvent causer des pertes de résistances shunt et de V_{oc} [69].
- Si elles sont présentes à la surface, les phases de ZnSe (ZnS)peuvent bloquer le transport du courant [70].
- Les phases de Cu_2SnSe_3 ont un effet néfaste sur le FF, le V_{oc} [71].

⋆ ***La problématique des substances volatiles***

Un facteur important est que certains phases volatiles se forment pendant la croissance du CZTSSe, rendant encore plus difficile le contrôle de la composition de l'absorbeur. Les chalcogènes S et Se ne sont pas les seuls éléments volatiles, mais le SnS, SnSe, Zn sont aussi très volatiles comme le montre la figure 1.13. De ce fait,

à faible pression et haute température, le contrôle de la la quantité de Sn et de Zn devient problématique.

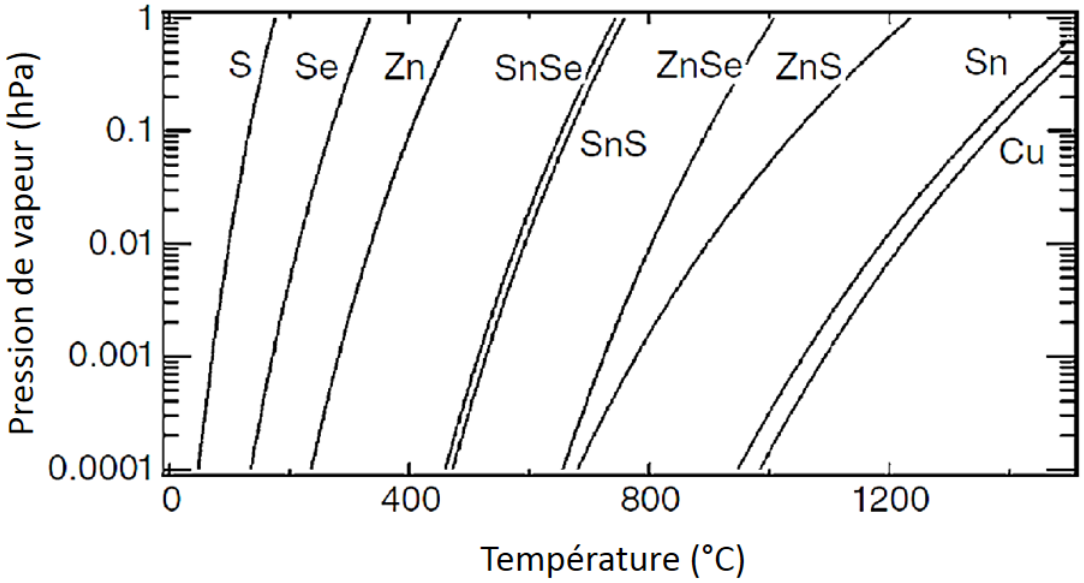


Figure 1.13 – Pressions de vapeur saturante du Cu, Zn,Sn, S, Se et des binaires SnS, SnSe, ZnS, ZnSe. Adapté de [67]

⋆ ***L'optimisation des interfaces***

La qualité des interfaces avant et arrière dans l'empilement d'une cellule solaire est déterminante pour les performances des cellules, car les interfaces sont le siège de recombinaisons qui lorsqu'elles sont très élevées affectent les rendements. Le développement de cellules solaires à base des kestérites a été une réplication de l'architecture des cellules solaires à base de CIGS, en d'autres termes toutes les autres couches impliquées dans une cellule CIGS sont les mêmes utilisées dans une cellule CZTSSe. Cette replication directe qui ne tient pas en réalité compte des différences entre les deux matériaux pose cependant quelques problèmes aux interfaces qui sont expliquées dans les paragraphes suivants.

Le Mo est couramment utilisé pour les contacts arrières des cellules solaires à base de CIGS. Sa grande stabilité thermique pour les procédés à haute température, son excellente adhésion au substrat de verre et sa non-miscibilité avec le Cu en font le métal le plus adapté pour ce type de cellules [72]. De même la couche de $MoSe_2$ formée à l'interface CIGS/Mo améliore la qualité ohmique de l'interface [73].

Dans le cas des kestérites, le Mo se revèle avoir une importance encore plus significative lors de la croissance du CZTSSe ; l'apparition des cavités à l'interface avec le Mo [74], la formation de phases secondaires résistives (ZnS, SnS) [75] en plus du $MoSe_2$ via des réactions de dégradation qui s'y déroulent pendant le recuit. Des travaux

ont été menés pour améliorer la qualité de cette interface en insérant des couches sacrificielles pour améliorer la qualité de l'interface Mo/CZTSSe. Par exemple, il a été reporté qu'une fine couche de TiN (< 20 nm) améliore le J_{sc}, le V_{oc} et le FF [76]. De même une fine couche de ZnO (10 nm) permet d'améliorer la morphologie de l'interface et réduit les cavités qui sont généralement observées entre le Mo et l'absorbeur [77]. Les résistances séries sont réduites de 3.7 $\Omega.cm^2$ à $0.1\Omega.cm^2$. Un autre candidat intéressant est une couche fine de carbone évaporée ; le carbone adhère aux parois internes des vides et joue le rôle de connexion entre le CZTSSe et le Mo, ce qui réduit les résistances séries et augmente le photocourrant [78].

Le jonction P-N est faite entre l'absorbeur CZTSSe et la couche tampon CdS. Tout comme dans le cas du CIGS, l'alignement de bandes est de type spike, avec une hauteur de barrière $\leq 0,4\text{eV}$. Au delà de 0,5 eV, l'interface absorbeur/CdS se comporte comme une barrière bloquant le transport des charges minoritaires[28]. Des études ab-initio sur la nature de cette interface démontrent qu'elle est de type spike pour les absorbeurs mixtes S/Se[79] , mais les valeurs expérimentales reportées dans la littérature divergent ; certainement parce que les surfaces des absorbeurs sont très dépendantes des méthodes de synthèse et des traitements de surface [30, 80].

1.4.3.2 La chimie de réaction des kestérites.

La réaction de formation d'une phase CZTSe (CZTS) est une réaction d'équilibre chimique solide-gaz à haute température (>500°C) proposée par Scragg [81] :

$$2\,Cu_2Se(s) + 2\,ZnSe(s) + 2\,SnSe(g) + Se_2(g) \leftrightarrow 2\,Cu_2ZnSnS(e)_4(s) \qquad (1.1)$$

Il a été observé expérimentalement que la composition des absorbeurs après recuit était plus faible en Sn que les précurseurs initiaux [82]. Cela a permi de comprendre qu'en réalité la réaction d'équilibre du CZTSe est un équilibre non pas avec un seul gaz (le chalcogène), mais avec deux espèces gazeuses, le Se et le SnSe. En effet la seule hypothèse de perte de Sn pendant le recuit est qu'il forme avec le Se du SnSe qui est une phase volatile se formant à faible pression partielle de chalcogène aux températures typiques de recuit (500°C-600°C). D'après cette équation, il est possible de déplacer le sens de la réaction en contrôlant la pression partielle du SnSe et du chalcogène (Principe de Le Chatelier). Afin de maximiser la quantité de kestérite produit, il faut avoir une atmopshère de recuit riche en SnSe et en Se. Des calculs théoriques montrent qu'il est plus facile de créer des lacunes de Se dans le CZTSe que dans le CIGSe pour les mêmes conditions de recuit [83, 84, 85] [85] : Cela justifie pourquoi la stabilité de la phase CZTSe est plus faible que celle du CIGSe [81]. Ces conclusions sont aussi valables pour le CZTS.

Les recuits des absorbeurs kestérites ne se font pas en réalité dans des enceintes totalement fermées, mais plutôt dans des boites graphites qui sont une sorte de puit

de Se. Le graphite est suffisamment poreux pour piéger ou faire diffuser du Se vers l'extérieur qui se retrouve généralement condensé vers les parois froides du four. Dans ces conditions de recuit hors équilibre, deux approches permettent de limiter la perte de SnSe :

⋆ ***L'approche thermodynamique*** qui consiste simplement à compenser la perte des espèces volatiles. Les travaux de Scragg et al. ont démontré que le Se et le SnSe doivent être suffisament présents dans l'atmosphère de recuit et que le produit de leur concentration est un facteur crucial [86] . Ainsi pendant le recuit, l'évaporation simultanée de SnSe et de Se augmente rapidement leur pression partielle au dessus de la couche et empêche leur évaporation du film. Des travaux de Redinger et al. ont confirmé ces résultats : en ajoutant du S et du SnS pendant le recuit dans une boite graphite, il a été obtenu des cellules avec plus de 5% de rendement, comparé à 0% de rendement en l'absence de SnS [87].

⋆ ***L'approche cinétique*** qui consiste à limiter la perte de SnSe et de Se via une étape limitante de diffusion comme par exemple travailler à haute pression de fond dans le four. En effet une forte pression de fond d'un gaz inerte ralentit la diffusion des espèces volatiles (et donc réduit leur vitesse d'évaporation) et augmente leur pression partielle au dessus de la surface de l'absorbeur. Diverses auteurs dans la littérature ont démontré que la perte de Sn était très infime lorsque le recuit du CZTS à haute température était effectué sous atmosphère N_2+H_2S [88, 89, 82].

1.4.3.3 Impact des phases secondaires et techniques de décapage

La présence de phases secondaires locales est néfaste pour les performances des cellules et est partiellement responsable de la perte de V_{oc}. De ce fait, la question de décapage des phases secondaires à la surface des absorbeurs est fondamentale pour améliorer les performances des cellules. Plusieurs formulations de traitement de surface ont été développées par différents groupes pour enlever les phases secondaires à la surface des kestérites, comme illustré sur le tableau 1.2. Le décapage par voie humide présente plusieurs avantages : 1) enlever les phases d'oxides à la surface, 2) enlever de manière sélective les phases secondaires à la surface, 3) passiver la surface.

Table 1.2 – Recettes de décapages des phases secondaires reportées dans la littérature.

Solution de décapage (concentration)	T (°C)	Temps (min)	Phases secondaires ciblées
KCN (5% wt)		1 min	Oxides natifs [90]
KCN (10 % wt)	T.amb.	3	$Cu_{2-x}S$ [91, 92]
KCN (10% wt)	T.amb.	30	Cu_2Se [93]
KCN (5% wt), KOH (0.5% wt)	20	2	Cu_xSe, Se^0,Cu_xSnSe_y, $SnSe_2$,SnO_2[94, 95]
$(NH_4)_2S$ (20% wt)	T.amb	15	Cu_xSe [96]
$(NH_4)_2S$ (4-22 % wt)	T.amb	1	Sn(S,Se) [97]
Br_2-MeOH (0.02M)		1	Phases à base de Cu, Sn, [71]
HCl (5% v/v)	75	5	ZnS [98]
$KMnO_4$ (0.01M)/ H_2SO_4 (1M)+Na_2S (1M)	T.amb	1	ZnSe [99]

1.4.3.4 Décapage des phases secondaires

— **Phases secondaires à base de Cu**

De manière générale, les solutions acqueuses de cyanure de sodium ou potassium (NaCN ou KCN) permettent d'enlever les phases de Cu_xS(e) à la surface des absorbeurs CIGS [100, 101, 102]. A cause de leur nature semi-metallique ($[p] \geqslant 10^{20}$ cm^{-3}), les phases de Cu_xS(e) sont connues pour causer des chemins de court-circuits au déplacement des charges. Ces phases peuvent également augmenter la concentration des porteurs majoritaires dans le CZTSSe. Le traitement de KCN (ou NaCN) permet aussi de réduire les recombinaisons à l'interface absorber/CdS. Bär et al. ont montré expérimentalement que le KCN permettait d'augementer légèrement la largeur de la bande interdite à l'interface CZTS/CdS et donc d'augmenter la hauteur de barrière d'énergie aux recombinaisons [80].

— **Phases secondaires à base de Sn**

Xie et al. ont proposé un traitement très efficace à base de sulfure d'ammonium $(NH_4)_2S$ permettant d'attaquer de manière sélective les phases de Sn(S,Se) à la surface du CZTSS [97]. En plus d'éliminer les phases secondaires, le S contenu dans le $(NH_4)_2S$ forme des liaisons avec les atomes de l'extrême surface de l'absorbeur, et de ce fait passive la surface de l'absorbeur. Ce traitement a également été utilisé par Buffière et al. comme alternative au KCN [4] pour le traitement des phases de Cu_xSe dans la CIGSe [96].

— **Phases secondaires à base de Zn**

Pour décaper les phases de ZnS, Fairbrother et al. ont utilisé un traitement à l'acide chlorhydrique à chaud [98]. En plus de d'éliminer le ZnS, le HCl élimine également

4. Un des principal inconvénient du KCN est sa toxicité.

les oxides à la surface. Cependant, ce traitement ne s'est pas avéré concluant pour les phases de ZnSe. Une autre solution de décapage des phases de ZnSe a été trouvée par Lopez-Marino et al. [99]. Elle consiste en un mélange de ($KMnO_4$+ H_2SO_4) + Na_2S. Les performances des cellules après ce traitement sont considérablement améliorées.

1.4.4 Techniques de synthèse des matériaux kestérites

Le CZTSSe en couche mince peut être déposé par des techniques dites sous-vides et celles dites humides. Des revues détaillées sur les voies de synthèse des kestérites ont été présentées dans la littérature [46, 103]. Le tableau 1.3 (adapté de [67]) regroupe non de manière exhaustive les techniques de synthèse par différents groupes (laboratoires et industriels) dont les cellules solaires ont des rendements supérieurs à 7%. Comme le montre ce tableau, la majorité de ces absorbeurs sont obtenus à partir des procédés à deux étapes, excepté la coévaporation par IBM qui est une voie une seule étape.

Une première observation du tableau 1.3 montre que tous les paramètres électriques sont dépendants des procédés de synthèse. Par exemple, le V_{oc} et le FF présentent des variations pouvant dépasser 17%.

En général, le chemin de réaction est dépendant de la technique de synthèse. Par exemple, dans le cas de la sélénisation des empilements métalliques Cu/Zn/Sn, l'apparition immédiate des phases de Cu_xSe suivie des autres binaires conduisent à l'apparition du CZTSe au-delà de 370°C [117]. Dans le cas de précurseurs de nanoparticules à base de nanocristaux de $ZnS(e)(N_2H_4)$ et de bimétalliques $Cu_2Sn(Se,S)_x$, aucun des binaires de Cu_xSe ou $SnSe_x$ n'ont été détectés pendant la formation des absorbeurs CZTSSe [118]. Pour des précurseurs métalliques co-électrodéposés Cu-Zn-Sn, des binaires soufrés se forment au préalable, suivi des ternaires de Cu_2SnS_3 qui réagissent avec le ZnS pour former le CZTS [119]. Ces études amènent à conclure qu'autant les mécanismes des réaction des kestérites sont variés, autant les phases secondaires susceptibles de rester stables après recuit sont nombreuses, et par conséquent leurs impacts sur les performances des cellules seront diversifiés. Les meilleures performances des cellules solaires à base de kestérites sont obtenues via un procédé de synthèse en deux étapes, dont les précurseurs contiennent déjà un chalcogène [27]. Ceci est probablement dû au fait qu'il est plus simple de contrôler la composition des espèces métalliques, à savoir Cu pauvre, Zn riche lors de l'élaboration du précurseur. En effet, lors des procédés deux étapes, les précurseurs sont déposés à température ambiante, ou à une température n'excèdant pas 200°C pour homogénéiser l'alliage constituant le précurseur. Dès 350°C, il a été observé que l'étain s'évapore sous forme de SnS pour la phase CZTS [120, 121]. De même, les travaux de Redinger et al, montrent que la perte de Zn devient très importante dès 500 °C lors de la coévaporation de CZTSe [122]. Ils montrent aussi que les quantités de Zn et de Sn lors de la coévaporation dépendent fortement de la pression partielle de Se.

Table 1.3 – Tableau récapitulatif des rendements de cellules à base de kestérites supérieurs à 7%

Techniques de synthèse	Instituts ou industriels	Absorbeurs	couches tampons	Eff (%)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm_2)	FF (%)	Surface (cm_2)	Eg (eV)	Références
Dépôts sous vide										
Co-évaporation	IBM	CZTSe	CdS	11.6	423	40.6	67.3	0.43		[104]
Sputtering	Solar Frontier	CZTSSe	CdS	11.0	516	34.1	63	14		[105]
Sputtering	IMEC	CZTSe		10.4	394	39.7	66.4	0.52		[106]
Co-évaporation	NREL	CZTSe	CdS	9.8	380	37.6	68.9	0.41		[6, 107]
Sputtering	Solar Frontier	CZTS	CdS	9.2	708	21.6	60	14	1.5	[108]
Sputtering	IREC	CZTSe	CdS	8.2	392	32.4	64.4	0.25		[109]
Sputtering	IRDEP	CZTSe	CdS	8.0	460	28.6	60.8	0.1		
Sputtering	Uppsala	CZTS	CdS	7.9	667	19.6	60	0.5		[110]
Sputtering	IRDEP	CZTSSe	CdS	7.1	404	31.6	56.5	0.1		[69]
Sputtering	CEA	CZTSSe	CdS	7.0	376	34	55	0.5		[111]
Dépôts par voie humide										
Hydrazine	IBM	CZTSSe	In_2S_3/CdS	12.7	466	38.9	69.8	0.42	1.06	[27]
Nano-particules	EMPA	CZTSSe	CdS	10.8				0.25		[112]
Nano-particules	IMRA	CZTSSe	CdS	11.2	479	36.5	63.8	0.3		[113]
Monograins	Crystalsol	CZTSSe	CdS	8.4	703	17.8	61.3			[114]
Nano-particules	Academy of Sciences China	CZTSe	CdS	8.0	408	33.4	58.8	0.35		[115]
Electrodépôt	East China Norm. Univ	CZTS	CdS	7.1	369	32.4	58.5	0.45		[116]

Ces deux facteurs pourraient justifier pourquoi le procédé en deux étapes est le plus répandu pour la réalisation des absorbeurs à base de kestérites.

1.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble du contexte de la conversion photovoltaïque et le positionnement de la filière kestérite à laquelle est consacrée ce travail. Outre les aspects généraux concernant les propriétés structurales, optoélectroniques des matériaux kestérites et des cellules solaires correspondantes, nous avons également abordé les aspects pratiques de synthèse de ces matériaux. La synthèse des kestérites n'est pas une tâche aisée, principalement dûe au matériau en soi qui présente un domaine de stabilité faible et une grande probabilité de formation de phases secondaires.

2 Techniques expérimentales et méthodes d'analyses

2.1 Synthèse et caractérisation des absorbeurs

Comme nous l'avons mentionné au chapitre précédent, les absorbeurs sont synthétisés par un procédé dit deux étapes, où les précurseurs à base de Cu, Zn, Sn et/ou S sont déposés par pulvérisation cathodique (sputtering en anglais) et par la suite subissent un traitement thermique sous atmosphère de chalcogènes (S et Se) pour obtenir la phase désirée CZTSSe. Dans ce chapitre, les techniques de synthèse des précurseurs, les différents procédés de recuit, ainsi que les moyens de caractérisation des absorbeurs et des cellules solaires fabriquées seront présentés.

2.1.1 Dépôt des précurseurs par pulvérisation cathodique

2.1.1.1 Généralités sur le sputtering

La pulvérisation cathodique fait partie des nombreux procédés affiliés à la famille des dépôts sous vide dits PVD (physical vapor deposition). Très utilisée dans l'industrie, elle permet de déposer une large variété de matériaux. Le principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique repose sur la création d'un plasma localisé autour de la cible du matériau :

(1) Un gaz inerte est injecté à faible débit au sein de l'enceinte.

(2) La cible (cathode) est polarisée permettant la circulation d'un champ électrique entre cette dernière et l'anode reliée à la masse. Un plasma froid est crée suite à l'ionisation du gaz inerte.

(3) Les ions de ce plasma sont accélérés vers la cible, acquérant de l'énergie cinétique qu'ils libèrent en impactant la surface de la cathode qui est alors pulvérisée.

(4) La matière éjectée se dépose alors sur le substrat, en vis-à-vis selon une trajectoire diffuse liée au libre parcours moyen des espèces.

2.1.1.2 Sputtering de Cu-Zn-Sn-(S) à l'IRDEP

L'ensemble des précurseurs réalisés au cours de cette thèse ont été déposés dans une machine de pulvérisation cathodique du fabricant **PLASSYS**. Cette machine de

référence MP500S, est de type radiofréquence (RF) Magnetron. Le générateur RF (f=13.56 MHz) est adapté pour pulvériser des cibles isolantes. Dans le sputtering magnétron, les lignes de champ sont confinées au niveau de la cible, ce qui donne lieu à une abrasion circulaire. La machine MP500S est constituée de 2 chambres indépendantes : un sas de chargement qui contient un porte substrat pouvant accueillir des échantillons 5x5 cm^2 ; une enceinte de dépôt où sont placées les trois cibles et où sont éffectués les dépôts sous un flux d'argon. Cette configuration de chambre est optimale pour, faciliter l'introduction des échantillons dans le réacteur, réduire les temps de pompage et la contamination de la chambre de dépôt. Sur la figure 2.1 est représentée un schéma de l'enceinte de dépôt (a) et du bâti tout entier (b). Les trois cathodes sont disposées suivant une configuration confocale. Dans ce type de configuration, les cibles sont placées de manière à former un cercle avec un point focal commun. Le substrat est alors placé au voisinage de ce point focal et en rotation autour de son propre axe pour garantir un dépôt uniforme des différentes cibles.

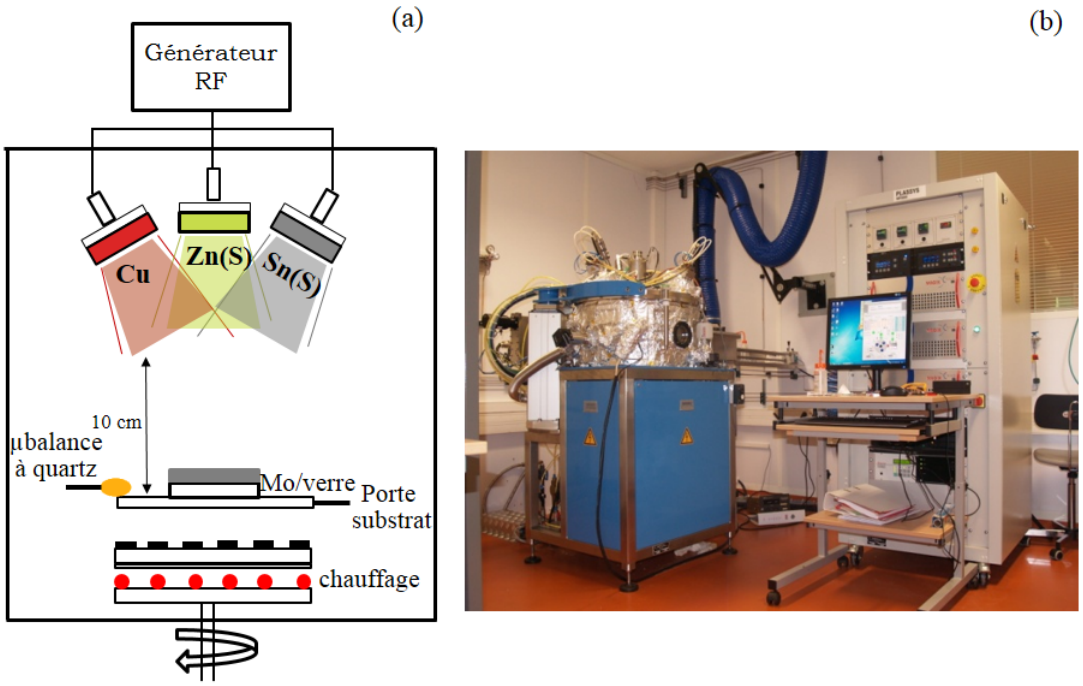


Figure 2.1 – Représentation schématique de l'enceinte de dépôt (a) et du bâti entier de pulvérisation cathodique (b).

La co-pulvérisation cathodique (co-sputtering) est la pulvérisation simultanée de plusieurs cibles. Les cibles utilisées de Cu, ZnS et SnS sont fournies par Neyco, de pureté 99.99%, et d'épaisseur 3 pouces. Il est important de préciser les raisons du choix d'une cible de Cu, plutôt qu'une cible de CuS ou Cu_2S. En effet, nous avons

rencontré de sérieux problèmes avec les cibles de cuivre soufrées, car celles-ci étaient instables et se brisaient systématiquement au bout de quelques dépôts seulement.

Le co-sputtering est une des méthodes propices au dépôt des précurseurs uniformes et homogènes, car elle favorise l'interdiffusion des espèces présentes dans le précurseur. De plus, nous avons choisi cette méthode contrairement à des dépôts successifs des différentes couches « stack » pour deux raisons principales : la première raison est un gain considérable de temps de synthèse. En effet à épaisseurs finales égales ~ 700 nm, un précurseur Cu-Zn-Sn-S déposé en stack nécessite entre 2h et 2h30 min de durée contre 1h pour un dépôt par co-sputtering. Et dans le cas des précurseurs Cu-Zn-Sn, le constat est le même. Environ 1h30 min de temps de dépôt pour les précurseurs en stack contre 30 min pour ceux en co-sputtering. La seconde raison est que nous avons voulu éviter des effects d'influence d'ordre des couches sur l'incorporation des chalcogènes pendant le recuit. Il a été démontré que la position du Cu et de Sn affectent différemment l'incorporation des chalcogènes [123, 124]. En plus, elle permet de nous affranchir des étapes de pré-recuit « pre-alloying », autour de 200°C, généralement employées lors des dépôts de précurseurs en forme de couches successives « stack » [67]. En effet, ces traitements de pré-recuits peuvent s'avérer néfastes pour le précurseur, notamment lorsque la durée est longue ($>$ 10min). Dans ce cas, on observe une ségrégation de phases dans le précurseur [125] ou la formation de bulles notamment dûe à la basse température de fusion de l'étain (~230°C) [67]. En effectuant un co-dépôt de Cu, Zn et Sn, cela favorise l'obtention d'un précurseur bien homogène tout en limitant la perte de Zn, et par conséquent à une phase CZTSSe bien homogène en composition.

2.1.1.3 Conditions de dépôt des précurseurs

Avant de commencer le procédé, les taux de dépôt (en angstrom/s) de chaque cible sont mesurés grâce à la microbalance. Ainsi, il est non seulement possible de connaitre en fonction de la puissance appliquée le taux de dépôt de chaque cible, mais aussi d'estimer l'épaisseur de la couche déposée après une certaine durée. Par ailleurs, les taux de dépôts peuvent varier en fonction de plusieurs paramètres. Par exemple, la pression d'argon, la puissance appliquée, la distance de la cible au substrat, l'ancienneté de la cible. Sur la figure 2.2 ont été reportées les variations des taux de dépôt en fonction de la puissance appliquée pour ce qui est des cibles de Cu, ZnS, SnS (a) et la comparison entre une cible de Cu neuve (b) et une cible de Cu en cours d'utilisation (c).

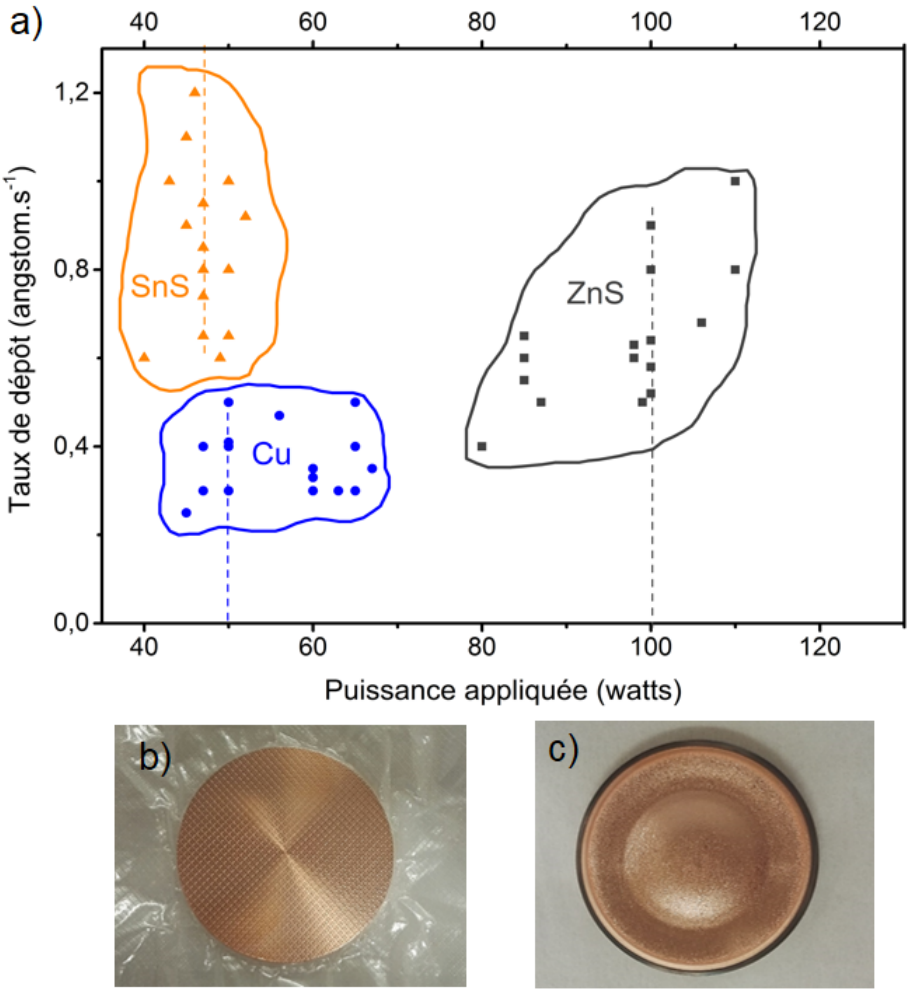


Figure 2.2 – Variations des taux de dépôt des différentes cibles, Cu, ZnS, SnS en fonction de la puissance appliquée (a) et différences entre une cible de Cu neuve (b) et une cible de Cu déjà en cours d'utilisation (c)

Pour chacune des cibles, il est observé que le taux de dépôt varie en fonction de la puissance appliquée (figure 2.2a). Pour une cible neuve, le taux de dépôt croit avec la puissance appliquée. Les traits en pointillés illustrent les variations de taux de dépôt observées en fonction de l'usure de la cible pour une même puissance appliquée. Sur les figure 2.2b-c, la différence de surface entre une cible neuve et une cible en cours d'utilisation est visible. La cible utilisée présente un profil d'érosion inhomogène (appelé "***race track***" en anglais). Cette modification de surface, qui est dûe aux lignes de champ magnétiques, a une conséquence sur le taux de dépôt. La décroissance du taux de dépôt apparait lorsque le race track est davantage prononcé. L'érosion non uniforme constitue un élément limitatif du procédé industriel, exigeant le remplacement de la cible dès que la profondeur de la piste d'érosion est comparable à l'épaisseur de la cible. La partie de la cible qui n'est pas érodée ou qui est très

peu érodée n'est pas utile pour le dépôt des couches minces et constitue une perte de matière.

Avant chaque dépôt, le substrat verre/Mo [1](500 nm d'épaisseur) est néttoyé 10 min dans un dégraissant constitué d'une solution savonneuse de RBS diluée à 10 % dans de l'eau pure MilliQ, puis 10 min dans une solution d'ammoniaque concentrée (25 %, soit 14 M) pour la dissolution d'oxyde de surface, et enfin rinsé sous flux d'eau ultra pure. Après introduction du substrat, le vide est fait dans la chambre jusqu'à $4x10^{-7}$ mbar. Avant le dépôt, les cibles subissent une étape de pré-pulvérisation pendant 2 à 5 min dans les conditions de dépôt pour enlever d'éventuelles traces de contaminants ; pendant cette étape, les cibles sont protégées par leurs caches afin de ne déposer sur le substrat. De même, le substrat subit une étape de nettoyage : une polarisation RF du substrat à 450V pendant une minute à 1 Pa, pour enlever des traces de molécules d'eau ou des particules adsorbées à la surface du substrat. L'enceinte est ensuite remplie d'argon.

Dans cette étude, nous avons fixé la pression d'argon dans la chambre de sputtering à 1 Pa. Pendant les dépôts, la température varie de la température ambiante jusqu'à 60°C environ. Les autres paramètres de dépôt tels que les puissances des cibles, les durées de dépôts sont très dépendantes des cibles et sont donc fixées en fonction de celles-ci.

Il est important un aspect important du procédé de cosputtering que nous avons observé, celui de la dérive de certains paramètres au cours du dépôt. Nous avons noté que la tension de polarisation de la cible de cuivre augmentait légèrement au cours du dépôt du précurseur Cu-Zn-Sn-S. Bien qu'une étape de pré-pulvérisation d'environ 2 à 5 min soit faite pour nettoyer les cibles avant chaque dépôt, il est toutefois possible que la surface de la cible de cuivre soit contaminée par le soufre au fur et à mesure que le depôt est en cours. Ce qui expliquerait un taux de dépôt régressif du Cu métallique vers la fin du sputtering. A noter aussi que l'excitation du plasma en mode RF augmente certainement la réactivité des atomes de soufre dans le plasma (S-,S+ etc.), et donc leur réactivité vis-à-vis de la cible de cuivre. Ceci est une situation typique des dépôts par pulvérisation cathodique des composés soufrés [126]. Dans le cadre de cette thèse, la co-pulvérisation cathodique des cibles nous a permis d'obtenir des épaisseurs de précurseurs sur une courte durée : à titre d'exemple, un précurseur Cu-Zn-Sn-S de 800 nm est déposé en 1h et un précurseur de Cu-Zn-Sn de 600 nm est déposé en 20 min. Il faut noter que les précurseurs synthétisés au cours de cette thèse, métalliques ou soufrés sont assez stables. En effet nous avons mesuré les profils de composition de ces précurseurs conservés pendant la durée de la thèse et aucune modification de profils avec le temps des éléments n'était perceptible.

1. Le Mo utilisé pendant toute cette thèse provenait de la compagnie NEXCIS

2.1.2 Traitement thermique (recuit) des précurseurs

L'étape du traitement thermique implique de recuire le précurseur à une certaine température dans une atmosphère contrôlée. Pendant le recuit, les atomes du solide peuvent facilement diffuser à cause de la chaleur qui fournit suffisamment d'énergie pour briser les liaisons chimiques : ainsi le matériau peut évoluer vers son état d'équilibre. Dans le cas de la synthèse des absorbeurs kestérites, le recuit permet de cristalliser le matériau tout en incorporant les chalcogènes S et Se. Pour cela, nous avons utilisé un four de recuit RTA (Rapid Thermal Annealing) fourni par AET (OF39097) visible sur la figure 2.3. Les fours de type RTA permettent de réaliser des montées et descentes en température lentes et rapides. Cet avantage rend possible la compréhension des processus de formation rapide des couches minces via le refroidissement rapide d'un échantillon à un instant donné de la réaction (le refroidissement rapide est assimilé à une trempe "en anglais quenching"). A titre d'exemple, ce four permet de passer de refroidir de 600°C à 60°C en 1h20 min, avec une vitesse de refroidissement d'environ 0,3-0,4°C/s les 200 premiers dégrés Celsuis. Le four se compose d'une chambre sous forme d'un tube en quartz pouvant acceuillir un rail tubulaire d'une longueur d'un mètre entouré de lampes infra-rouges jouant le rôle de sources de chaleur.

2.1.2.1 Conditions de recuit des précurseurs

Les boites graphites [2] contiennent les précurseurs de taille 2.5 cm x 2.5 cm et deux creusets remplis de 25-30 mg de billes de Se (99.99% pureté, Alfa Aesar) chacun quand il s'agit d'un recuit pur Se ; lorsqu'il s'agit d'un recuit mixte (S+Se) , aux 25-30 mg de Se s'ajoutent 10 mg de S dans chaque creuset, soit au total 20 mg de S en plus pour un échantillon de cette taille. Le tube est préalablement purgé à l'azote pendant 5-10 min pour évacuer l'oxygène dans les boites graphites. Ensuite suit l'étape de pompage de l'enceinte du four jusqu'à une valeur d'environ 4.10^{-2} mbar. L'enceinte est de nouveau remplie d'azote jusqu'à la pression stable de 1 bar pendant quelques minutes (15 min), suffisamment assez pour que l'azote remplisse aussi les boites graphites. Cette pression dans les boites graphites est ce qu'on appelle la pression de fond. Cette pression de fond a une grande influence sur la variation de la pression partielle de S/Se pendant le recuit. Si la pression de fond est faible, la pression partielle des chalcogènes sera aussi faible, ce qui ralentit la vitesse de réaction et augmente le temps de recuit. En outre, plus elle est grande, moins importante sera la quantité de chalcogènes qui s'échappera de la boite graphite. Les travaux de recherche de thèse de Scragg sur l'effet de la pression de fond sur les propriétés des kestérites CZTS ont montré que le J_{sc} croit linéairement avec la pression de fond jusqu'à 600 mbar, tandis que la concentration de charges varie

2. le graphite possède un fort coefficient de conductivité thermique et une bonne résistance chimique. Pour des échantillons placés dans des boites graphites, il est admis que la température est uniforme en tous les points

invsersement avec la pression de fond entre 0 et 600 mbar [125]. Khalkar et al ont réalisé une augmentation de rendement de 1.67 % à 6.75 % sur des cellules solaires à base de CZTS en augmentant la pression de sulfurisation de 800 mbar à 1013 mbar [127].

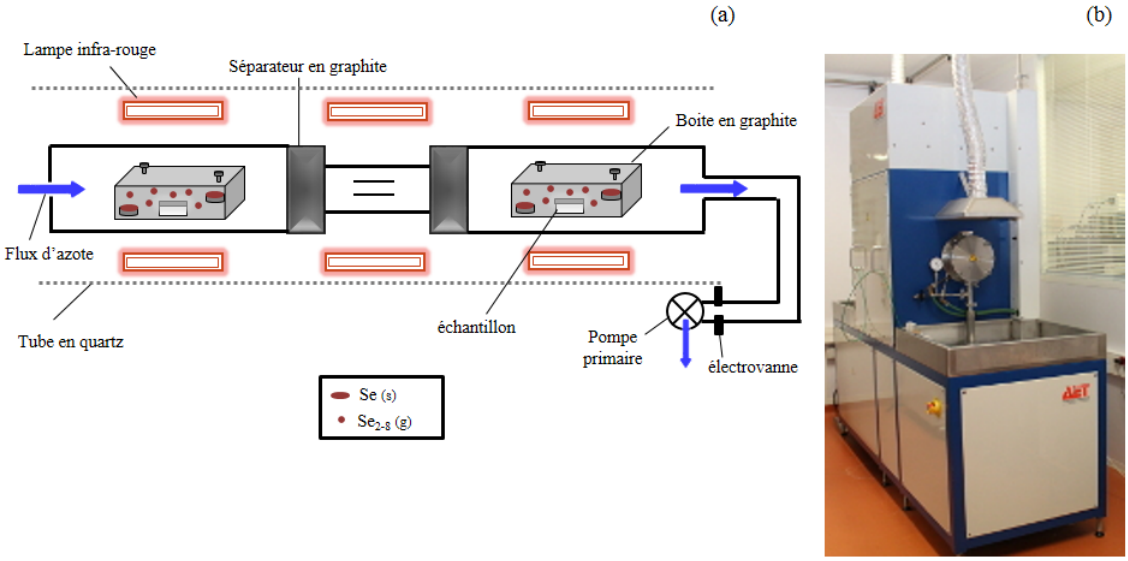


Figure 2.3 – Illustration de l'enceinte du four de recuit AET (a) et dispositif expérimental réel (b)

La vitesse de montée en température est de 38.5°C/min pour le recuit des précurseurs de type Cu-Zn-Sn-S et de 115°C/ min pour le recuit des précurseurs de type Cu-Zn-Sn. Les plateaux de recuit étudiés au cours de cette thèse varient entre 1 min et 1h. Le refroidissement se fait naturellement pendant environ 1h30, et les échantillons peuvent être retirés à 60°C. Pendant toute la durée du recuit, un flux de 100 sccm (standard cubic centimeters per minute), soit 100 cm^3/min d'azote est continuellement envoyé dans le tube de l'enceinte du four. Le four est également nettoyé après chaque recuit à une température de 900°C pendant 15 min sous une pression d'azote de 10 mbar pour éviter que les phases volatiles (S, Se, SnS(e)) condensées sur les parois du four lors du refroidissement du recuit précédent ne modifient les conditions du recuit suivant. Il est important de souligner que bien que le four présente 2 zones pouvant contenir deux boites graphites pour les recuits, nous avons décidé d'effectuer tous nos recuits dans la zone droite (coté pompe primaire) pour la simple raison qu'il a été constaté que les recuits effectués dans la zone gauche (coté entrée d'azote) n'étaient pas homogènes pour une raison que nous n'avons pas pu déterminer au cours de cette thèse. Le choix d'effectuer tous les recuits dans une même zone garantit également le fait que l'environnement extérieur de la boite graphite pendant le recuit sera toujours identique.

2.2 Caractérisations des matériaux en couches minces

2.2.1 Spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse non destructive utilisée afin de déterminer la composition et l'épaisseur des couches minces. Son principe est rappelé en annexe A.

L'appareil utilisé est un spectromètre de fluorescence X à dispersion en énergie (Fischerscope X-Ray XDV-SDD). Pour chaque mesure, le spot d'irradiation par un faisceau de rayon X a un diamètre de 4 mm. Chaque mesure dure 60 s et permet de déterminer la composition et l'épaisseur en différents points d'un échantillon 2,5cm x 2,5cm.

Différents paramètres peuvent influencer les mesures de fluorescence X comme la porosité du matériau analysé ou la répartition des éléments au sein de la couche mince. Une répartition hétérogène des éléments dans l'épaisseur de la couche mince peut conduire à des phénomènes d'écrantage d'un élément sur un autre. A proportion égale dans le dépôt, mais présent de façon inhomogène dans l'épaisseur de la couche mince (gradient), la teneur de l'élément présent en surface sera surestimée et inversement pour l'élément présent en profondeur. Ces informations doivent être prises en compte pour l'interprétation des valeurs données par la fluorescence X.

Pour mesurer la composition des absorbeurs, il est nécessaire de procéder à un étalonnage de l'appareil, à l'aide d'étalons de composition connue, avant de mesurer des échantillons inconnus. En ce qui concerne la mesure de composition des matériaux kestérites, CZTSSe par exemple, il se pose un problème de quantification exacte de Sn et du S. En effet, le recouvrement entre la raie K_α (3.69 keV) du Ca (contenu dans le substrat de verre sodocalcique) et la raie L_α de Sn (3.44 keV), et le recouvrement entre la raie L_α (2.29 keV) du Mo et la raie K_α du S (2.30 keV) entrainent parfois une surestimation de ces élements. De ce fait, les valeurs de composition mesurées avec la fluorescence X doivent être interprétées avec précaution. De même, les valeurs du ratio [S]/([S]+[Se]) données par la fluorescence X correspondent à des mesures couvrant toute l'épaisseur de la couche. Ce qui signifie que les valeurs mesurées ne correspondent à seulement à la phase de CZTSSe, mais prennent en compte les valeurs de S et Se contenus dans d'éventuelles phases secondaires présentes dans la couche.

Au cours de cette thèse, nous avons rencontré des problèmes de quantification des couches via la fluorescence X , en particulier pour les absorbeurs. La démarche que nous avons utilisée pour quantifier les absorbeurs est présentée dans la section 2.2.6.

Pour la quantification des précurseurs, leurs compositions sont mesurées sur un substrat de verre borosilicaté qui est toujours systématiquement placé lors du sputtering des précurseurs sur Mo. Au préalable, l'étalonnage de la fluorescence X de couches de Cu-Zn-Sn et Cu-Zn-Sn-S de composition et d'épaisseur connues sur le verre borosilicaté a déjà été réalisé par la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

ou ICP-MS en anglais. De cette manière, l'absence du Ca dans le verre borosilicaté et l'absence de la couche de Mo facilitent la quantification des éléments Sn et S dans le précurseur.

2.2.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse capable de produire des images de surface d'un échantillon. Son principe est rappelé en annexe B. La composition des échantillons peut également être déterminée par spectroscopie d'énergie de dispersion de rayons X (en anglais EDX). Son principe est également rappelé en annexe B.

Le MEB utilisé pour observer nos échantillons est un microscope à balayage à canon à effet de champ (MEB-FEG Leo Zeiss Supra 35). Il permet d'atteindre des grossissements de 1 000 000 et d'obtenir à tension maximale une résolution proche de 1nm (correspondant à la largeur du faisceau). La tension d'accélération utilisée est de 15-20 KV et la distance de travail comprise entre 5-10 nanomètres. Cet appareil est également équipé d'un spectromètre d'analyse par énergie de dispersion de rayons X (EDX) pour les analyses de composition dont la résolution est de l'ordre du micromètre.

L'utilisation du MEB nous a permis d'avoir des informations sur la morphologie des couches, la taille des grains en surface et en tranche ainsi que les épaisseurs en fonction des conditions de recuit appliquées. En outre, l'EDX a été utilisée pour vérifier les valeurs de compositions mesurées par la fluorescence X, et de confirmer que nous avions les compositions visées pour nos échantillons.

2.2.3 Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive capable d'identifier les différentes phases cristallines d'un matériau. Son principe est rappelé en annexe C.

Les différents diffractogrammes présentés dans ce manuscrit ont été réalisés sur un diffractomètre de type Empyrean de Panalytical avec une anode en cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 0.15406$ nm) et un détecteur Pixel.

Les diffractogrammes bruts ont été analysés avec le logiciel HighScore Plus, et la base de données PDF (Power Data File) version 2004 délivrée par HighScore Plus de Panalytical. Le logiciel de traitement HighScore Plus permet une recherche des pics de diffraction. Ces pics sont ensuite fittés afin d'obtenir une modélisation du diffractogramme. L'étape suivante consiste à soustraire la K_{α_2} du Cu (par le logiciel) pour une analyse plus fine de position des pics. En effet, le diffractomètre ne possède pas de monochromateur pour filtrer la raie K_{α_2}, mais possède toutefois un filtre en Ni pour filtrer la K_β. La figure 2.4 présente la réflexion (112) d'une solution solide

de CZTSSe (synthétisé selon le procédé développé dans ce manuscript). La ligne rouge correspond au diffractogramme après soustraction de la K_{α_2}, la ligne bleue à l'ajustement du diffractogramme. Cet ajustement permet d'extraire les caractéristiques de chaque pic de diffraction comme leur position, leur largeur à mi-hauteur (FWHM), la distance interréticulaire (d_{hkl}). Ainsi, pour une solution solide de type de Cu_2 $ZnSn(S_x,Se_{1-x})_4$, cet ajustement permet de déterminer si l'absorbeur analysé présente une seule phase (un seul pic caractéristique à chaque réflexion, correspondant à une seule valeur de x) ou différentes phases comprenant différents taux de [S]/([S]+[Se]) (différentes valeurs de x) comme le montre la figure 2.4 avec la présence de plusieurs pics à la même réflexion. Ainsi, les valeurs de d_{hkl} données par l'ajustement et à l'aide de la relation de Végard permettent de déterminer le taux de [S]/([S]+[Se]) présent dans les différentes phases de CZTSSe. La correction instrumentale pour l'élargissement dû à l'appareillage est de 0.02°.

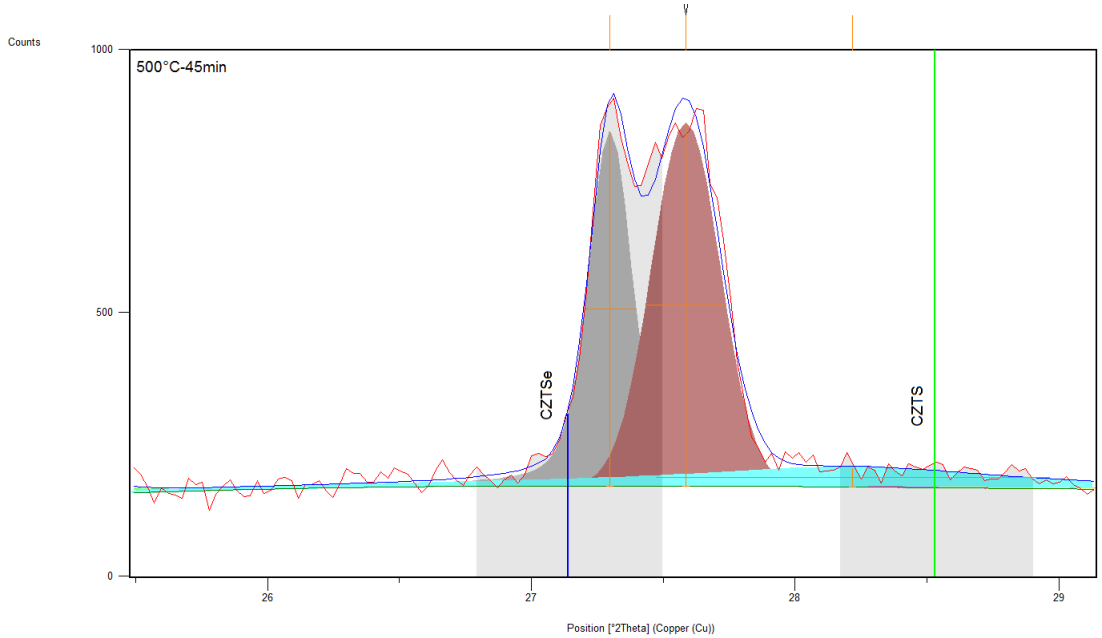


Figure 2.4 – Réflexion (112) d'un absorbeur à base de CZTSSe comprenant différents taux de [S]/([S]+[Se]). Il s'agit du diffractogramme donnée par le logiciel HighScore après traitement des données.

2.2.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse de surface non destructive de haute résolution, basée sur la diffusion inélastique des photons. La théorie sur cette technique est brièvement rappelée en annexe D . Des exemples de spectres Raman avec un laser 532 nm sont présentés sur la figure 2.5 de matériaux kestérites de différentes compositions [S]/([S]+[Se]). Les vibrations des modes Raman des kestérites

en fonction du taux [S]/([S]+[Se]) ont été étudiées par des modélisations ab-initio effectuées par Khare et al [47]. Ces valeurs sont en accord avec les mesures expérimentales [128, 111, 129, 130]. La détection des phases de ZnS est plus aisée avec un laser UV (325nm).

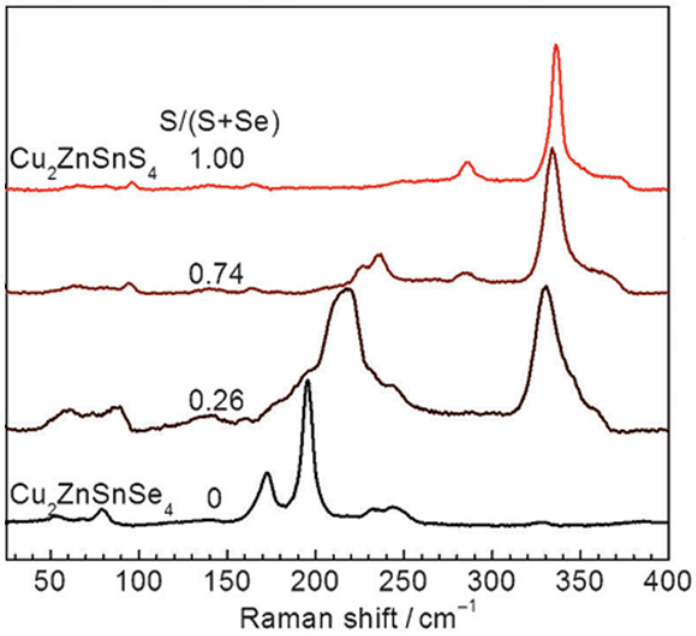


Figure 2.5 – Spectres Raman de quelques alliages CZTSSe avec différents taux de S/(S+Se) [129]

La spectroscopie Raman est un outil de caractérisation structurale et de détermination des phases secondaires indispensable (elle est complémentaire à la DRX) dans l'étude des propriétés structurales des matériaux kestérites, en particulier dans le cas des solutions solides. La spectroscopie Raman étant très sensible à l'environnement local des atomes dans le cristal. Cette technique permet aussi de suivre des gradients de chalcogènes dans les matériaux CZTSSe [131]. Par ailleurs, du fait de sa capacité à sonder des surfaces de dimensions micormétriques, cette technique permet d'exalter le signal des phases en faibles quantités dont les intensités diffractées seraient insignifiantes et ne seraient pas clairement visibles en DRX. La spectroscopie Raman est un outil indispensable pour discriminer des phases de structures cristallines identiques telles que ZnS(e), CTS(e) , CZTS(e) [132]. Plusieurs acquisitions de spectres ont été réalisées sur les échantillons pour s'assurer de détecter d'éventuelles inhomogénéités de phases et de composition. Le dispositif expérimental utilisé dans cette thèse est un spectromètre Horiba Jobin-Yvon HR800, avec des lasers d'excitation YAG/Nd doublé de longueur d'onde 532 nm et 325 nm. La puissance des lasers n'excéde pas 10 mW pour éviter de chauffer les échantillons lors des acquisitions.

2.2.5 Spectroscopie d'émission optique par décharge luminescente (GD-OES)

La GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) est une technique d'analyse qui permet de déterminer le profil de composition d'une couche mince, conductrice ou non, en fonction de la profondeur. Son principe est rappelé en annexe E.

L'appareil est un GD Profiler 2 (Horiba Jobin Yvon). Les conditions de paramètres appliquées aux analyses sont une pression d'argon de 450 Pa dans la chambre d'analyse couplée à une puissance de 20 W, une fréquence de 3000 Hz et un rapport de cycle de 0,25 lors de l'analyse de précurseurs et d'absorbeurs. Ces conditions ont été choisies après l'analyse du profil des cratères d'érosion obtenus lors de tests préalables sur plusieurs échantillons.

2.2.6 Quantification des absorbeurs CZTSSe

Comme il a été mentionné en annexe B, la résolution spatiale des analyses EDX est d'autant plus meilleure que la diffusion des électrons dans le matériau est minimisée. En d'autres termes, la résolution spatiale sera meilleure pour des couches très minces (~ quelques centaines nm). Ainsi dans cette thèse, nous avons opté pour une certaine démarche pour améliorer la précision sur les mesures de quantification des absorbeurs CZTSSe déposés sur Mo.

Dans un premier temps, des absorbeurs CZTSSe dont les couches ont des épaisseurs d'environ 400 nm ont été synthétisés sur trois substrats : (1) verre sodo/CZTSSe, (2) verre boro/CZTSSe, (3) verre sodo/Mo/CZTSSe. Des mesures EDX ont été réalisées pour mesurer la composition des couches de CZTSSe. L'objectif étant d'évaluer la précision du logiciel à séparer les contributions du substrat de celle de la couche. Les valeurs obtenues après déconvolution par le logiciel des contributions du substrat (le Mo par exemple) étaient identiques pour tous les trois dépôts. Ces paramètres (épaisseur et composition) dans le cas des absorbeurs CZTSSe/Mo, ont été utilisés pour étalonner la GD-OES pour l'analyse des profils de composition d'absorbeurs CZTSSe déposés sur Mo. Des mesures en sens inverse ont donné des résultats satisfaisants : la mesure de composition initialement faite par la GD-OES sur un absorbeur fin est confirmée par les mesures obtenues par EDX sur le même absorbeur. Les valeurs des ratios des cations et des anions sont très proches. L'utilité de cette démarche réside dans le fait que le GD-OES permet de mesurer des compositions sur des absorbeurs beaucoup plus épais ($> 2\mu m$), et donc d'améliorer la précision des mesures. Ce qui n'était pas le cas avec la fluorescence X.

2.3 Formulations de bain de traitement chimique

Les recherches actuelles menées pour améliorer les performances des cellules solaires à base de kestérites ont conduit les chercheurs à réaliser que des traitements chimiques des phases secondaires (quasi-inévitables) étaient nécessaires pour améliorer la qualité de la jonction P-N. Au cours de cette thèse, trois traitements chimiques reportés dans la littérature ont été appliqués pour supprimer les phases de Cu_xSe [95], ZnSe [99], Sn(S,Se)[97].

Le principe du décapage par voie humide est illustré sur la figure 2.6. L'absorbeur nouvellement synthétisé est déposé dans un cristallisoir contenant la solution décapante. L'attaque peut se faire sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté. L'absorbeur est ensuite rinsé dans une solution d'eau dé-ionisée pour retirer les précipiétés des phases décapées à la surface et ensuite séché à de l'azote.

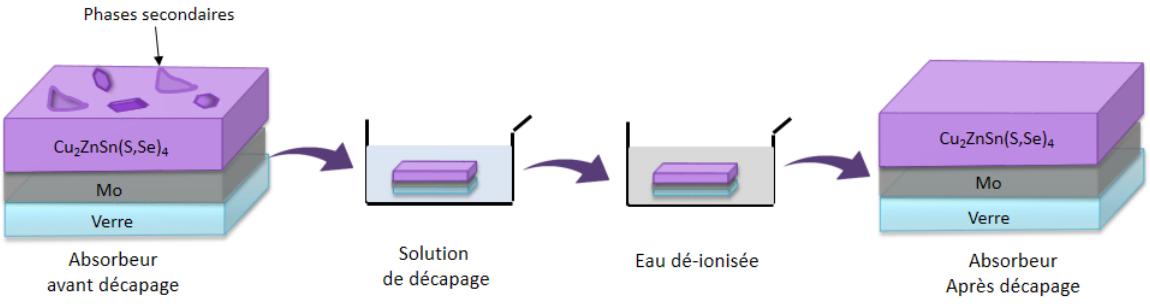


Figure 2.6 – Représentation schématique du principe de décapage par vois humide. la solution de décapage contient un produit qui enlève de manière séléctive les phases indésirables sans affecter le matériau CZTSSe

Tous les traitements ont été effectués à température ambiante et dans l'ordre suivant :

- (i) Pour le décapage des phases de ZnSe : une solution de 0.01 M de $KMnO_4$ a été mélangée avec de l'acide H_2SO_4 à 1M. Ensuite une autre solution à 1M de Na_2S a été préparée. Les durées de l'attaque dans chaque solutions étaient respectivement de 30 s et 1 min. Entre les deux trempes, les échantillon étaient rincés à l'eau dé-ionisée.
- (ii) Pour le décapage des phases de $Sn(S,Se)_x$: une solution commerciale à 20 % (Alfa Aesar) de $(NH_4)_2S$ a été utilisée. Les temps de décapage variaient entre 2-5 min sous agitation.
- (iii) Pour le décapage des phases de Cu_xSe : une solution de KCN concentrée à $1M.l^{-1}$ a été utilisée. La durée de l'attaque est de 5 min

2.4 Caractérisations des cellules solaires à base de CZTSSe

2.4.1 Mesure des caractéristiques J-V des cellules solaires sous illumination

La caractéristique courant-tension J-V des cellules solaires est mesurée sous illumination à l'aide d'un simulateur solaire. Cette mesure permet d'obtenir les paramètres caractéristiques tels que le rendement de conversion photovoltaïque η, la tension de circuit ouvert V_{oc}, le courant de court-circuit J_{sc}, le facteur de forme FF. Les mesures sous illumination ont été réalisées à l'aide d'un simulateur solaire Spectra Nova Technologie (S-N CTC XS110-13) de classe AAA. La puissance incidente est fixée à 1000W/m^2, et la température de l'échantillon à 25°C, avec une distribution spectrale correspondant au spectre AM 1.5. Il est calibré avec une cellule solaire à base de Si pour simuler un spectre AM 1.5. Ce spectre correspond au spectre solaire au niveau de la mer après avoir traversé 1.5 fois l'épaisseur de l'atmosphère, soit un rayonnement possédant une inclinaison de 41.8° par rapport à l'horizon

2.4.2 Rendement quantique

Le rendement quantique est le rapport entre le nombre de charges électroniques collectées et le nombre de photons incidents sur une surface photo-réactive. L'énergie d'un photon dépendant de sa longueur d'onde, l'éfficacité quantique est généralement représentée sous la forme d'un spectre en fonction d'une plage de longueurs d'onde (300 nm- 1300 nm). Son expression est la suivante :

$$QE(\lambda) = \frac{J_{ph}(\lambda)}{q\Phi_0(\lambda)}$$

avec $J_{ph}(\lambda)$ le photocourant à la longueur d'onde λ,q la charge d'un électron, $\Phi_0(\lambda)$ le flux de photon incident par unité de surface.

On distingue deux types de rendements quantiques dans le cas des cellules solaires. Le rendement quantique externe (noté EQE), qui prend en compte les effets de pertes optiques (lumière non absorbée ou réfléchie), et le rendement quantique interne qui ne prend pas en compte les phénomènes de réflexion. Il représente la probabilité pour qu'un photon arrivant à la jonction P-N génère un porteur qui soit collecté. Grâce au rendement quantique, il est possible d'avoir accès à l'énergie de bande interdite de l'absorbeur E_g. Les mesures sont effectuées grâce à un dispositif de réponse spectrale Oriel-IQE-200.

2.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble des méthodes expérimentales utilisées pour mener le travail de recherche. Nous avons également décrit les conditions pratiques utilisées pour mener les expériences afin de pouvoir transmettre ces pratiques pour de futures recherches sur ce sujet. En annexe sont donnés des éléments complémentaires concernant les méthodologies expérimentales.

3 Mécanismes de formation de l'absorbeur CZTSSe

Nous avons présenté au chapitre 1 les principaux challenges auxquels font face les chercheurs pour rendre les cellules solaires à base de CZTSSe aussi compétitives que celles à base de CIGS dont les rendements détenus par ZSW dépassent les 22% [133]. Parmi ces défis se pose celui de la synthèse d'une phase pure kestérite à cause d'une part de la volatilité des substances telles que le S, Se, SnSe, SnS, Zn qui rend difficile le contrôle de la composition des absorbeurs : la perte de Sn est couramment observée pendant les recuits [134, 87, 135]. La perte de Zn est également reportée lors des recuits [136, 134, 137]. A haute température et basse pression, les composés Sn-S(e) sont très volatiles et s'évaporent quand les binaires apparaissent pendant la formation de la phase kestérite, et aussi par décomposition des phases de $SnS(e)_2$. Les pertes peuvent aussi provenir de la décomposition de la phase kestérite.

Dans la littérature, il existe trois voies de synthèse des absorbeurs mixtes CZTSSe : (1) la sélénisation de précurseurs soufrés [138] , (2) la sulfosélénisation simultanée des précurseurs [129] (3) la sulfuration de phases sélénisées [139]. Comme présenté au chapitre 2, les absorbeurs au cours de cette thèse sont fabriqués par un procédé deux étapes, « two-step process », dont la première est la copulvérisation cathodique à température ambiante de précurseurs, suivie d'une étape de recuit qui présente deux aspects importants : l'insertion du chalcogène (S ou Se) et la recristallisation des précurseurs. [27].

Dans ce chapitre, nous chercherons à déterminer le chemin de réaction et de formation de la phase CZTSSe en fonction de la nature du précurseur, métallique ou soufré. Le chapitre se divise en deux grandes parties : dans la première partie, la formation de la solution solide de CZTSSe à partir des précurseurs métalliques sera détaillée. L'influence de l'atmosphère de recuit sur l'incorporation des chalcogènes aussi sera discutée. Dans la seconde partie, une étude approfondie du mécanisme réactionnel de formation du CZTSSe à partir des précurseurs soufrés réalisée dès les premiers stades de recuit en fonction de la température sera détaillée. L'idée étant de comprendre comment la présence de S dans le précurseur affecte le chemin réactionnel de la formation du CZTSSe. Enfin, l'impact du recuit sur les performances des cellules solaires sera abordé. Notamment l'influence du palier de recuit sur les propriétés électriques des cellules et l'influence des phases secondaires de phases de $SnSe_2$ sur les rendements des cellules.

3.1 Formation de CZTSSe à partir des précurseurs métalliques

Une des voies de synthèse de CZTSSe à partir de précurseurs purement métalliques dans la littérature est le recuit sulfosélénisant, c'est-à-dire le S et le Se sont simultanément présent dans l'atmosphère de recuit [129]. Différentes stratégies de recuit ont été étudiées pour ce type de recuit : d'une part l'un des chalcogènes (le Se en général) est déposé par évaporation sur le précurseur métallique et le recuit se fait sous atmosphère contenant l'autre chalcogène [140, 141]. D'autre part, les chalcogènes sont introduits simultanément sous forme élementaire dans des creusets [129, 142]. Pour parvenir à fabriquer des absorbeurs CZTSSe à partir des précurseurs métalliques, nous avons opté pour une démarche progressive à savoir : étudier le recuit Se sur des précurseurs métalliques. Ensuite étudier le recuit (S+Se) , soit par le recuit sulfosélénisant une étape, soit le recuit sulfosélénisant deux étapes (sélénisation, puis sulfurisation). Les précurseurs sont déposés par copulvérisation cathodique à l'aide des trois cibles métalliques, Cu, Zn, Sn.

3.1.1 Propriétés du précurseur métallique Cu-Zn-Sn

Une même composition des précurseurs a été ciblée pour cette étude, dont les ratios mesurés par fluorescence X [1] sont Cu/(Zn+Sn)$\approx 0,7$; Zn/Sn≈ 0.91, d'après les compositions couramment utilisées comme étant adaptées pour de meilleurs rendements [143, 141]. L'épaisseur moyenne des précurseurs mesurée au profilomètre est d'environ 500 nm.

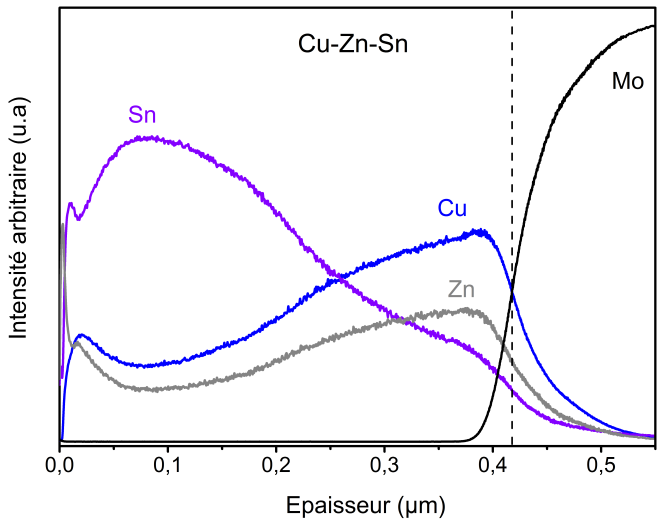


Figure 3.1 – Profils de diffusion d'un précurseur métallique mesuré par GD-OES

1. sur un témoin de verre borosilicate

La figure 3.1 représente les profils de diffusion d'un précurseur métallique obtenus par des mesures GD-OES. Les profils sont inhomogènes, il est observé une migration du Cu et du Zn vers l'arrière tandis que le Sn diffuse vers l'avant. Bien que les dépôts aient été faits en co-sputtering, les profils devraient présenter une distribution homogène des éléments. Pendant le dépôt, il a été observé que la tension de polarisation de la cible de Sn diminuait légèrement, tandis que les tensions de polarisation du Cu et du Zn restaient constantes. Une diminution de la tension de polarisation correspond à une augmentation du courant (flux d'argon qui bombarde la cible), et donc une augmentation du taux de dépôt. Cette variation du taux de dépôt de Sn pourrait être dûe à sa température de fusion basse (231°C). En effet, des gouttelettes de Sn condensées sont visibles sur les caches de la cible après l'étape de la prépulvérisation. Cela pourrait expliquer pourquoi l'étain s'accumule à la surface du précurseur.

Afin d'analyser la structure des précurseurs déposés, des analyses par DRX ont été effectuées sur le précurseur. Sur la figure 3.2, le diffractogramme du précurseur Cu-Zn-Sn est représenté.

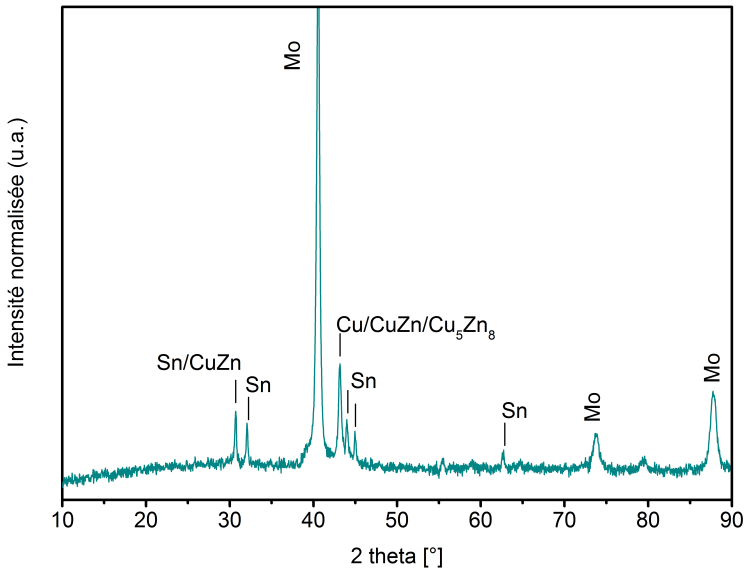


Figure 3.2 – Diagramme de diffraction des rayons X d'un précurseur métallique de composition Cu/(Zn+Sn)≈ 0, 7 ; Zn/Sn≈ 0.91

Des réflexions associées à de l'étain métallique (PDF 00-004-0673) , ainsi qu'à des composés de type Cu-Zn tels que CuZn (PDF 00-002-1231) ou Cu_5Zn_8 (00-025-1228) sont mises en évidence. Ces phases sont généralement observées pour des précurseurs dont la composition est proche de la composition stoechiométrique [Cu] :[Zn] :[Sn]= 2 :1 :1[144, 145]. La position du pic de Mo a été indexée selon la fiche (PDF 00-001-1207). Les phases révélées par DRX sur la figure 3.2 sont parfaitement cohérentes avec les analyses GD-OES (figure 3.1). Les profils similaires de Cu et de Zn reflètent parfaitement la formation des composés alliés Cu-Zn.

Les observations qui découlent de l'analyse par DRX et GD-OES révèlent une ségrégation de phases dans toute l'épaisseur du précurseur métallique, l'alliage Cu-Zn et Sn métallique. Chou et al. ont établi un diagramme de phases du système ternaire Cu-Sn-Zn [146]. Leurs études démontrent une solubilité de Sn dans les phases $CuZn_5$ et Cu_5Zn_8 quasi nulle en dessous de 210°C. En d'autres mots, les phases Cu-Zn thermodynamiquement stables restent en contact avec Sn solide sans interdiffusion des deux phases. Cela a été attribué à une réactivité plus importante du Zn vis-à-vis du Cu par rapport à Sn.

Les images MEB visibles sur la figure 3.3 révèlent une couche très rugueuse (figure 3.3a), avec des grains de différentes formes et différentes tailles, variant du nanomètre à la centaine de nanomètres. La coupe transverse (figure 3.3.b) révèle une couche de morphologie colonnaire peu compacte.

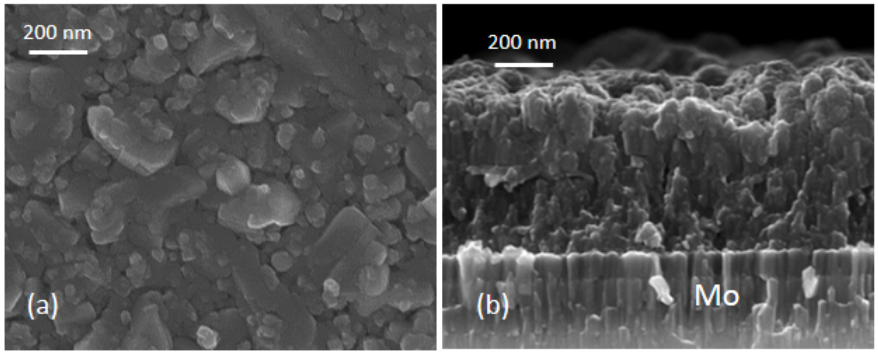


Figure 3.3 – Images MEB en surface (a) et en coupe (b) d'un précurseur métallique

Dans les sections suivantes, il sera présenté les caratéristiques des absorbeurs obtenus par le recuit pur Se et le recuit mixte S/Se de précurseurs métalliques.

3.1.2 Recuit pur Se de précurseur Cu-Zn-Sn

Les conditions de synthèse du CZTSe développées à l'IRDEP par Bodeux et al. ont été reprises pour cette étude, à savoir une température de recuit de 600°C avec un palier de 5 min et une vitesse de montée en température de 115°C/min [147]. Les compositions après la sélénisation sont $Cu/(Zn+Sn) \approx 1,2$, $Zn/Sn \approx 0,88$ et $Se/cations \approx 1,0$. Ces valeurs reflètent une perte de Zn et de Sn ; le Zn probablement sous sa forme métallique, et Sn sous forme de SnSe d'après la figure 1.13 du chapitre 1.

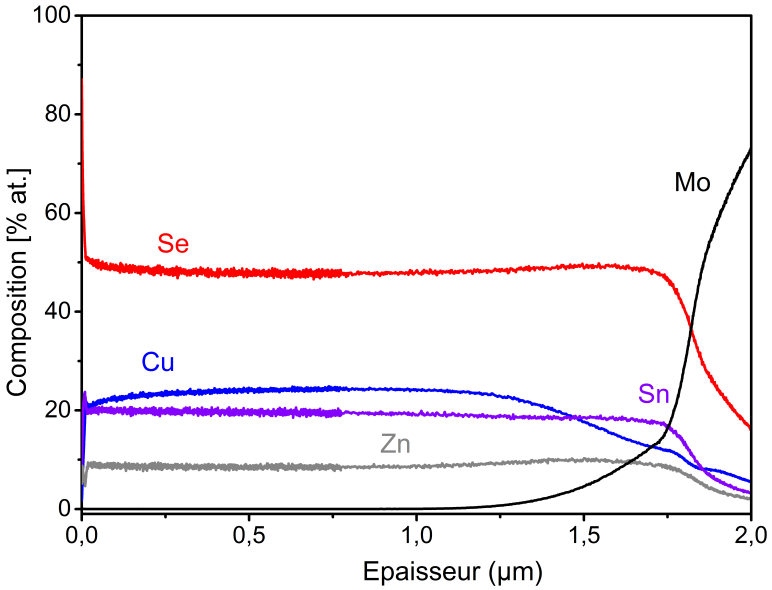


Figure 3.4 – Profils de composition GD-OES d'un précurseur métallique recuit à 600°C pendant 15 min

La répartition des espèces chimiques après le recuit est illustrée sur la figure 3.4. L'effet du traitement thermique améliore l'uniformité des profils des espèces chimiques. Le Se a diffusé de manière homogène dans toute l'épaisseur de la couche. Le profil montre également que le contact arrière est légèrement appauvri en Cu, suggérant peut-être la présence de phases secondaires.

L'analyse structurale des précurseurs Cu-Zn-Sn sélénisés a été réalisée par DRX et la spectroscopie Raman. Les résultats sont illustrés sur la figure 3.5.

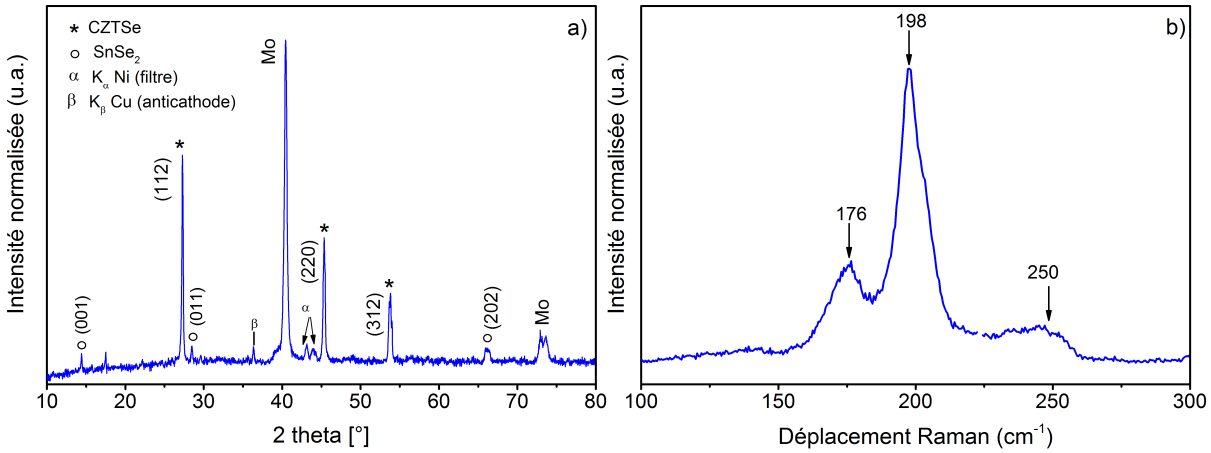


Figure 3.5 – (a) Diffractogramme d'un absorbeur CZTSe et (b) le spectre Raman associé

Les réflections caractéristiques (112), (220), et (312) correspondant à la phase CZTSe (PDF 00-52-868) sont visibles sur le diffractogramme (figure 3.5a). De même, les pics (001)/(011)/(202) correspondant à une phase hexagonale de $SnSe_2$ (PDF 01-089-3197) sont présents. Les phases secondaires de Cu_2SnSe_3 (tétragonal) et ZnSe (tétragonal) ont la même structure cristalline que la phase kestérite, et donc il est difficile de distinguer ces composés par DRX. De ce fait, les propriétés structurales de la couche ont été analysées par spectroscopie Raman avec un laser de 532 nm de longueur d'onde, dont le spectre est reporté sur la figure 3.5b. Les modes de vibration du CZTSe sont clairement identifiés. Les pics Raman principaux de Cu_2SnSe_3 et ZnSe sont théoriquement visibles à 180 cm^{-1} et 251 cm^{-1} respectivement [148], mais ces pics n'ont pas été détectés et donc Cu_2SnSe_3 et ZnSe ne sont pas ou peu présents dans la couche. En outre, la composition finale de l'absorbeur est pauvre en Zn, ce qui suggère que le ZnSe se serait difficilement formé.

Les images MEB en surface et en coupe transverse d'un précurseur Cu-Zn-Sn recuit sous une atmosphère Se sont présentées sur la figure 3.6. La couche de CZTSe possède de gros grains, de taille supérieure au micromètre.

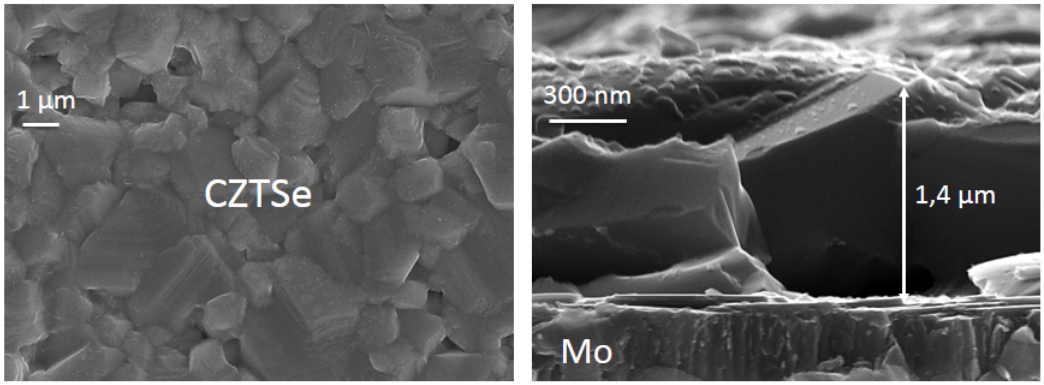


Figure 3.6 – Images MEB en surface (a) et en coupe transverse (b) d'un précurseur Cu-Zn-Sn recuit à 600°C pendant 05 min

Des trous entre le CZTSe et Mo sont visibles sur la figure 3.6b. La présence de ces trous au contact arrière n'est pas assez claire : elle pourra être dûe au décollement du CZTSe du Mo pendant le clivage du verre. Les trous peuvent aussi résulter de l'évaporation de phases secondaires volatiles (notamment SnSe) provenant de la décomposition du CZTSe au contact arrière [86].

Des cellules solaires avec un rendement de conversion de 7% ont été obtenues avec l'absorbeur CZTSe synthétisé dans ces conditions [145]. La figure 3.7 illustre les caractéristiques I-V d'une cellule à base de CZTSe avec un rendement de 7.1%, un V_{oc} = 390 mV, un J_{sc} = 30.7 $mA.cm^{-2}$ et un FF= 60%. La cellule présente un cross-over entre les courbes sous illumination et à l'obscurité. Ce croisement est

souvent associé à des problèmes de résistances séries plus grandes à l'obscurité qu'à la lumière [149].

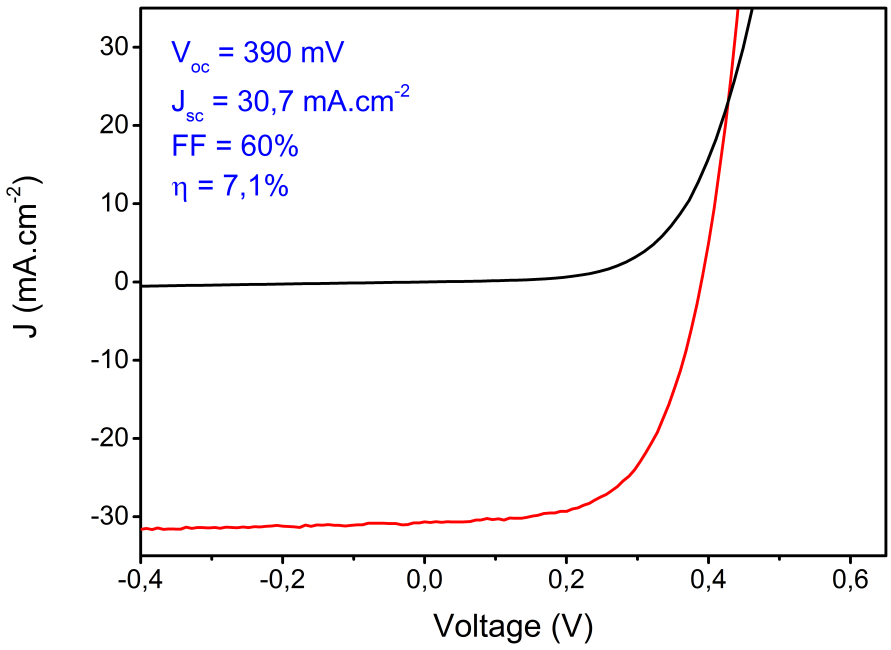


Figure 3.7 – Courbes I-V à la lumière et à l'obscurité de notre meilleure cellule à base de CZTSe

3.1.3 Recuit sulfosélénisant en une étape de précurseur métallique

Nous avons réalisé des recuits en présence de S et de Se simultanément. Les paramètres de recuit étant les suivants : la température nominale de recuit est fixée à 600°C, la durée de recuit variant entre 1 et 15 min. Des vitesses de chauffe d'environ 30°C/min ont été appliquées. La poudre de S et les billes de Se étaient mélangées ensemble dans le creuset (voir chapitre 2, section 2.1.2.1). Plusieurs ratios $m(S)/m(Se) = \{0{,}4\,;\,0{,}83\,;\,1\,;\,1{,}6\}$ ont été testés afin de comprendre si ce paramètre affectait l'incorporation des chalcogènes. Tous les films après recuit présentaient de fortes hétérogénéités morphologiques dont des craquellements avec des décollements de la couche de Mo.

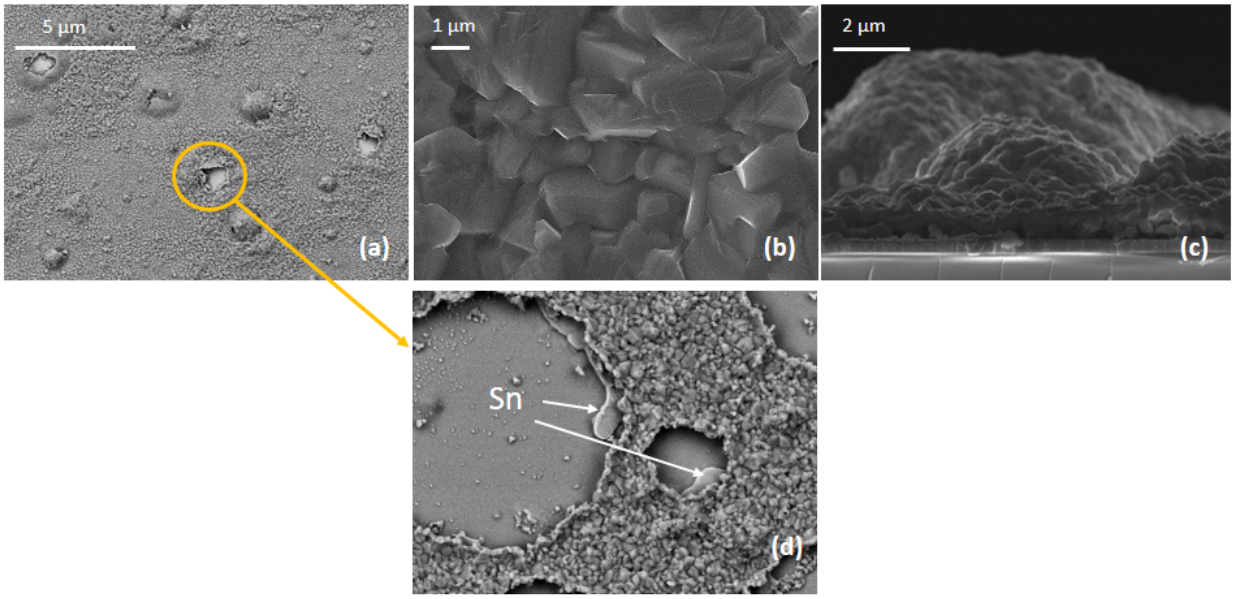


Figure 3.8 – Images MEB d'un absorbeur CZTSSe obtenu par recuit sulfosélénisant une étape d'un précurseur Cu-Zn-Sn. (a-b) vues de surface à différentes échelles ; (c) coupe transverse révélant une cavité ; (d) zoom sur une cavité qui a éclo.

La figure 3.8 montre les morphologies de surface (a-b) et en tranche (c) de ces absorbeurs. La présence de cavités est nettement visible sur les couches dont certaines ont même éclaté (figure 3.8a). La coupe en tranche montre que le décollement concerne uniquement l'absorbeur, car la couche de Mo reste intacte (figure 3.8c). Il faut souligner que ces cavités ont aussi été observées pour des recuits effectués sur des empilements verre sodo/CZTSSe.

La présence de cavités à la surface des absorbeurs CZTSSe a déjà reportée dans la littérature [150, 125]. Leur formation résulte de la présence d'une phase de Sn liquide (en contact avec le Mo) qui n'aurait pas réagi pendant le recuit. En effet, l'étain métallique qui est déjà présent dans le précurseur, fond à 232°C. Pendant le recuit, la proportion d'étain en surface réagit avec les chalcogènes, tandis qu'à une certaine profondeur dans le volume, de l'étain métallique a déjà fondu. Si cette phase liquide n'est pas consommée par réaction avec les autres phases, cela donne lieu à des amas de Sn qui lors du refroidissement induisent des contraintes qui à forte intensité provoquent ces cavités.

Selon Ge et al, les cavités se forment lorsque les vitesses de chauffe sont rapides (~ 20°C/min), ce qui n'est pas le cas pour des vitesses plus faibles (~2°C/min) [150]. Cependant il semble que cette raison ne soit pas l'explication adaptée car Scragg et al. observent les mêmes formations de cavités pour des absorbeurs CZTS sulfurisés avec une vitesse de chauffe de 60°C/min [125]. Dans le recuit sulfosélénisant, la

pression partielle des chalcogènes devient plus importante que si l'on avait affaire à une seule espèce gazeuse. Il est possible que des espèces gazeuses (S, Se, SnS(e)..) soient emprisonnées dans l'absorbeur pendant le recuit, qui lors du reffroidissement s'évaporent et conduisent à la formation de ces cavités. Dans notre cas, les deux hypothèses de la littérature sur l'origine de ces cavités peuvent toutes les deux expliquer l'observation de ces cavités.

Le procédé de recuit sulfosélénisant une étape s'est avéré infructeux pour la réalisation d'absorbeurs CZTSSe à partir de nos précurseurs métalliques co-déposés par sputtering. Nous avons essayé par la suite de modifier le recuit en dissociant le recuit sélénisant du recuit sulfurisant.

3.1.4 Recuit sulfosélénisant en deux étapes de précurseur métallique

Les recuits sulfosélénisants en deux étapes requièrent plus de temps de process. Les échantillons sont dans un premier temps sélénisés à 600°C pendant 05 min. Ensuite le recuit sulfurisant est fait à 400°C pendant 3 min. Nous avons choisi 400°C comme température pour la sulfuration pour deux raisons : d'une part cela permet de limiter la décomposition de l'absorbeur de CZTSe déjà cristallisé et qui n'est soumis qu'à une atmosphère de S lors du deuxième recuit. Entre les deux recuits, les échantillons sont conservés sous vide pendant quelques minutes, le temps de préparer les boites graphites de sulfuration. Des traitements thermiques ont été réalisés en faisant varier la masse de S entre 25 et 100 mg. Sur la figure 3.9 est représentée les évolutions des profils de composition d'absorbeurs CZTSSe recuits en deux étapes. Les profils de diffusion avec différentes masses de S (25 mg, 50 mg, 100 mg) donnent des tendances similaires. Les résultats présentés sont ceux pour les recuits effectués avec 100 mg de S.

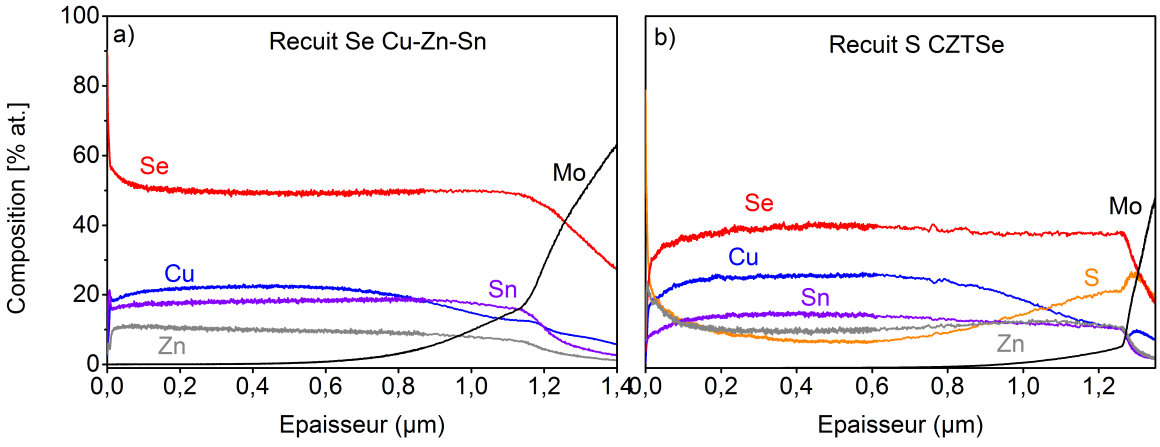


Figure 3.9 – Profils de composition GD-OES d'absorbeurs avant et après recuit sulfurisant : (a) absorbeur CZTSe ; (b) absorbeur CZTSe après sulfurisation

Le précurseur métallique ayant subi une première sélénisation présente une distribution homogène des différentes espèces (figure 3.9a). Lorsque celui-ci subit une sulfuration (figure 3.9b), les profils de composition sont modifiés. Les profils de Cu, Sn et Se sont assez uniformes dans le bulk ; ce qui n'est pas le cas pour le profil de S qui a une allure incurvée et le Zn qui est légèrement plus présent en surface. Le recuit en présence de S diminue également le taux de Se initalement incorporé dans l'absorbeur CZTSe. Sur la figure 3.9b, le taux de Se chute de 10% en valeur absolue par rapport à sa valeur initale, et le taux de S est de 10% en valeur absolue au minimum. Et parallèlement aussi, le profil de Sn diminue légèrement. La table 3.1 récapitule les variations de composition du précurseur après successivement le recuit Se et le recuit S. L'augmentation du ratio Cu/(Zn+Sn) après le recuit S suggère qu'il y'a probablement une perte de Zn et de Sn. Le ratio Zn/Sn augmente entre le recuit Se et le recuit S, ce qui laisse penser que cela est dû à une perte de Sn, s'il est admis que tout le Zn du précurseur a été converti en ZnSe qui n'est pas volatile et qui pourrait laisser envisager une perte de Zn pendant le recuit S.

Table 3.1 – Evolution de la composition des éléments chimiques du précurseur après chaque recuit

	Précurseur Cu-Zn-Sn	Recuit Se de CZT (CZTSe)	Recuit S de CZTSe (CZTSSe)
Cu/(Zn+Sn)	0,7	0,74	0,88
Zn/Sn	0,91	0,51	0,88
Se/cations	#	1,2	0,82
S/cations	#	#	0,3

Les diffractogrammes par rayons X des deux types d'absorbeurs sont représentés sur la figure 3.10. Les réflections caractéristiques du CZTSe détectées correspondent aux résultats da la figure 3.5. Des phases secondaires de $SnSe_2$ sont également détectées à la surface de l'absorbeur CZTSe. Ces phases disparaissent après le recuit sulfurisant. Le zoom de la position du pic principal (112) du CZTSe montre un décalage vers les grands angles associé à une diminution de la distance interéticulaire. Ce décalage du pic peut être attribué à l'incorporation du S dans la maille de CZTSe. Le taux de S/(S+Se) estimé d'après la loi de Végard est d'environ 0,07. Cette valeur du taux S/(S+Se) est très faible devant celle obtenue par les mesures quantitatives de GDOES qui est d'environ 0.26. Les différentes valeurs de [S]/([S]+[Se]) calculées signifient qu'une grande quantité de S présente dans le matériau n'a pas diffusé dans la maille de CZTSe dans la couche de départ. Ce qui expliquerait pourquoi le calcul par la loi de Végard donne une valeur du ratio [S]/([S]+[Se]) très faible.

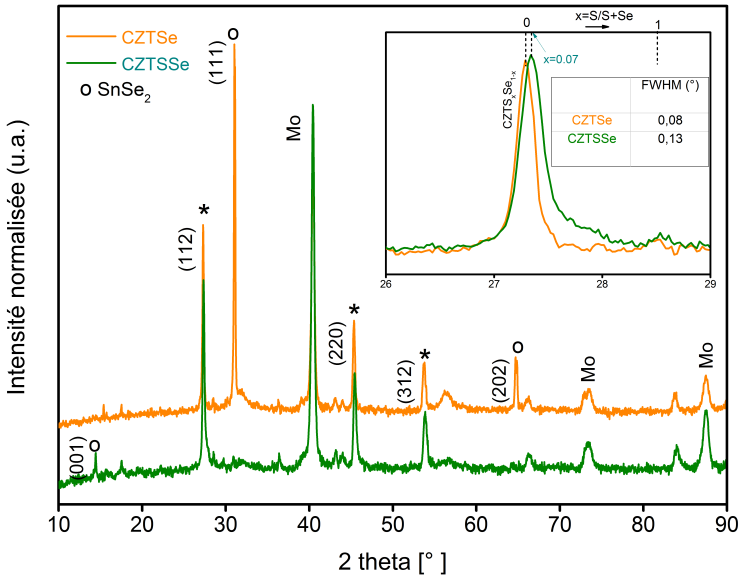


Figure 3.10 – Diagramme de diffraction des rayons X de l'absorbeur CZTSe avant et après recuit sous atmosphère soufrée, montrant l'effet du S sur la structure cristalline de la couche.

Sur les figures 3.11 , les morphologies de surface et en coupes transverse de l'absorbeur CZTSe inital (a-b) et après sulfuration (c-d) sont représentées. La sulfuration augmente la rugosité de la couche, avec des formes et des tailles de grains de CZTSSe très irrégulières variant entre 50 nm et 2 µm. La taille des grains en coupe transverses est du même ordre de grandeur dans les deux cas (~ µm). Cependant, il est visible sur la figure 3.11c que la sulfuration engendre une perte de matière (densité) de la couche.

Contrairement au recuit sulfosélénisant une étape, les films recuits en deux étapes ne présentent pas de cavités. Il semble que le fait de dissocier le recuit Se du recuit S permet de réaliser un traitement thermique dans des conditions adaptées pour ces précurseurs métalliques co-déposés. Les observations par DRX précédentes revèlent que le recuit deux étapes a permi de synthétiser une solution solide CZTSSe, bien que pauvre en S. De plus, les analyses par DRX ont montré que le recuit sulfurisant s'accompagnait d'une disparition des phases de $SnSe_2$ à la surface CZTSe. Cette disparition des phases de $SnSe_2$ est associée à une perte de la quantité de Sn dans la couche, ce qui est corroboré par les valeurs de composition mentionnées dans le tableau 3.1. L'étain étant le seul élément pouvant prendre plusieurs valeurs de dégré d'oxydation en présence de chalcogènes, la perte de Se peut provenir de la décomposition des phases de $SnSe_2$ intialement formées à la surface de la couche CZTSe. En plus, l'incoporation du S dans la maille de CZTSSe est très faible. Cela peut signifier que les échanges de chalcogènes ne se font pas au travers de la phase de CZTSSe. L'atmosphère étant dépourvue de Se pendant le 2ème recuit, la perte de Sn et de Se peut provenir de la réaction de dissociation ci-dessous tandis que la

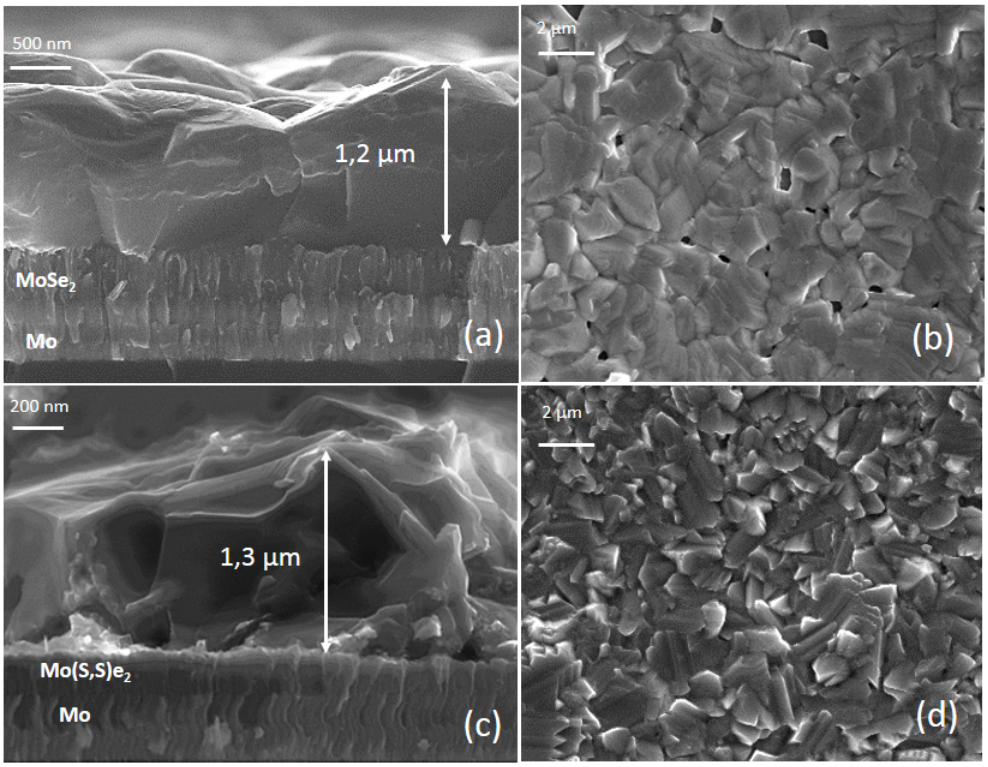


Figure 3.11 – Morphologies de surfaces et en coupes transverses de l'absorbeur CZTSe (a-b) et CZTSSe (c-d)

diffusion du S dans la couche intervient à travers les joints de grains (par exemple) :

$$SnSe_2(s) \rightarrow SnSe(g) + \tfrac{1}{2}Se_2(g) \; (E3.1)$$

En résumé, les travaux effectués dans cette partie ont permis de comprendre que la formation d'une solution solide de CZTSSe à partir de précurseurs métallique ne pouvait se faire qu'à travers un procédé deux étapes. Il a été observé que l'incoporation du S dans une phase de CZTSe est très faible.

3.1.5 Cellules solaires à base de CZTSSe obtenus par le recuit deux étapes

Les cellules solaires ont été obtenues à partir des absorbeurs CZTSSe recuits en deux étapes. La figure 3.12 résume les paramètres électriques (obtenus par les mesures I-V sous illumination) d'absorbeurs CZTSSe dont la quantité de S introduite lors du deuxième recuit a été modifiée afin d'étudier l'influence de la quantité de S sur les propriétés optoélectroniques des cellules. Les échantillons A, B, C, D ont

été sulfurisés avec des quantités de S de 90,100, 50, et 25 mg respectivement. Les échantillons possèdent environ 36 cellules de surface 0.1 cm^2. Les cellules ont des valeurs de J_{sc} intéréssantes dont la moyenne est d'environ 28.5 mA/cm^2 pour tous les échantillons. La moyenne du V_{oc}augmente de 360 mV (pour les échantillons A et B) à 400 mV (pour les échantillons C et D). La moyenne du FF de ces cellules n'excède pas 55 % et les valeurs sont d'autant plus dispersées que la quantité de S augmente (A et B). Des rendements supérieurs à 7% ont été obtenus avec ces absorbeurs, dont la meilleure cellule à 7.3% avec 100 mg de S.

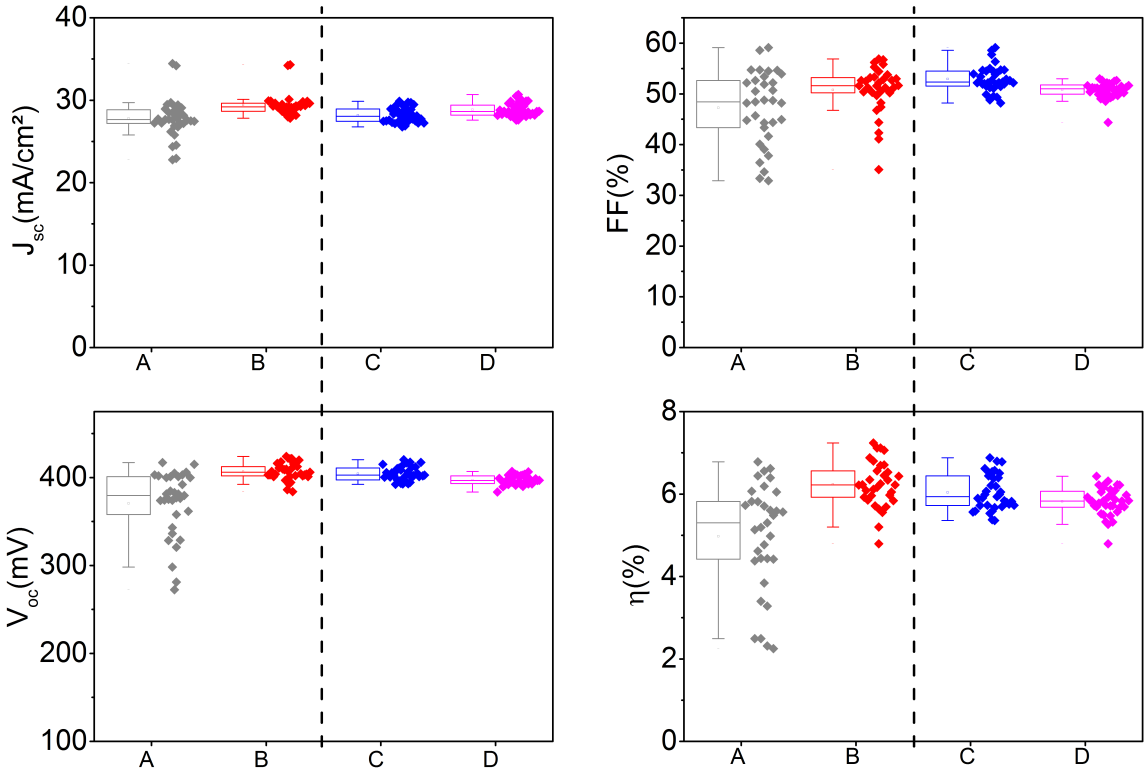


Figure 3.12 – Evolution des paramètres électriques d'absorbeurs sulfurisés avec différentes quantités de S : A) 90 mg, B) 100 mg, C) 50 mg, D) 25 mg.

Les courbes IV et les rendements quantiques externes des meilleures cellules sont présentés sur la figure 3.13. Les courbes I-V de l'échantillon B et D (figure 3.13a) ont le même V_{oc}, bien que le taux de S lors du recuit soit divisé d'un facteur 4 entre B et D. Le J_{sc} est globalement similaire pour tous les échantillons, de même que le FF. Les rendements quantiques externes de ces cellules sont élevés (figure 3.13b), supérieurs à 85%. Les bandes interdites, calculées à partir des rendements quantiques sont autour de 0.98 eV (pour D) et 1 eV (pour A). Ces valeurs sont particulièrement proches de celles obtenues pour les cellules à base de CZTSe pur, ce qui est en accord avec les valeurs très faibles de S obtenues par la loi de Végard dans la figure 3.10.

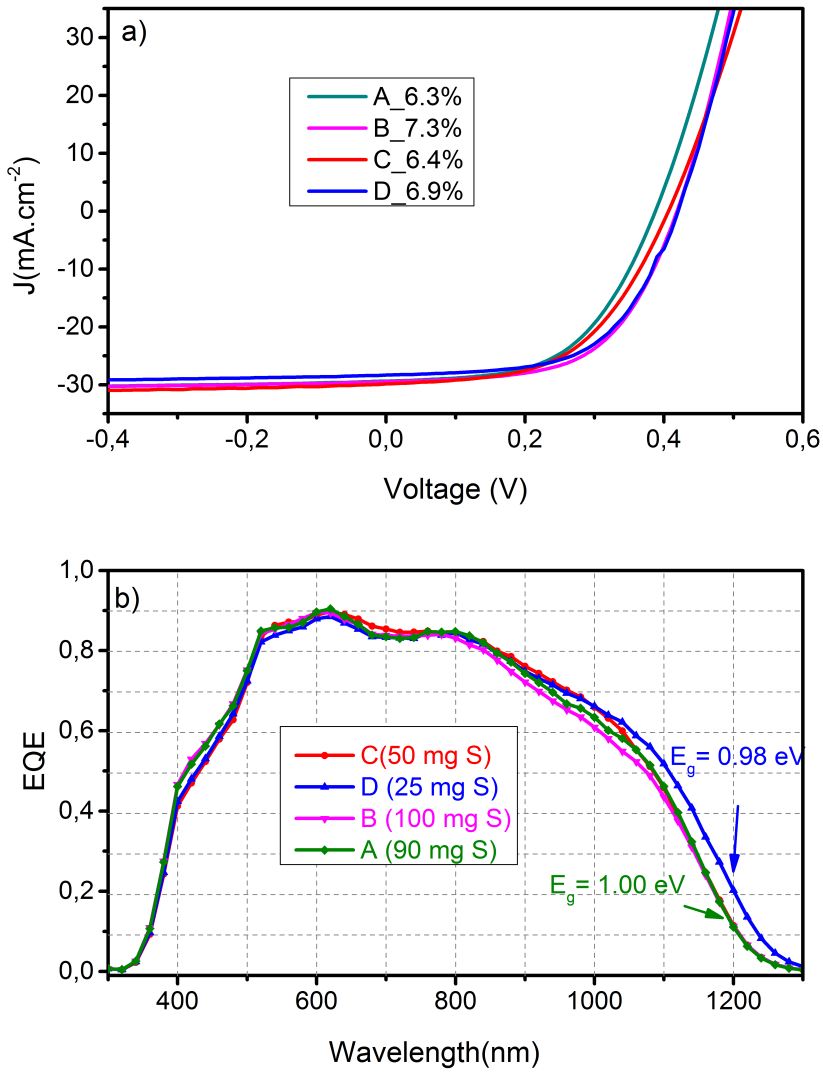


Figure 3.13 – Caractéristiques IV(a) et rendements quantiques (b) des meilleures cellules élaborées à partir de d'absorbeurs CZTSe sulfurisés avec différentes quantités de S.

Le tableau 3.2 résume les paramètres électriques des meilleures cellules. Le résultat inattendu ici est que les meilleures performances sont obtenues pour les absorbeurs sulfurisés avec 100 mg de S. Finalement, les effets induits par la sulfuration dans les conditions de recuit spécifiées dans cette section n'ont pas eu un impact conséquent dans le bulk. D'un point de vue structural, l'incorporation du S dans la phase de CZTSe (lorsque le CZTSe est thermodynamiquement stable) est faible. D'un point de vue électrique, l'augmentation de l'apport de S pendant le recuit n'a pas conduit à une augmentation majeure de l'énergie de bande interdite et donc du V_{oc}. Zhong et al [151] ont étudié les modifications de surface induites par la sulfuration. Grâce à des analyses de surface approfondies (XPS, AES), ils ont démontré que dans une profondeur de 250 nm, les variations de composition induites par la sulfuration modi-

fiaient les profondeurs des défauts dans le bulk et les dopages dans la zone de charge d'espace. Leurs conclusions montrent qu'une sulfuration à 100 mbar de pression entraine des diffusions à la surface des cations, ainsi que des réactions chimiques qui induisent des modifications de la constitution de surface et une meilleure jonction p-n.

Table 3.2 – Paramètres IV des meilleures cellules CZTSSe préparés par sulfuration de CZTSe avec différentes masses introduites de S.

	Masse de S (mg)	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($mA.cm^{-2}$)	FF(%)	Eff (%)	E_g (eV)
A	90	390	29.4	54.5	6.3	1.00
B	100	420	30.1	57	7.3	1.00
C	50	410	30	53	6.4	1.00
D	25	420	28.3	59	6.9	0.98

Pour ces doubles recuits, des problèmes de reproductibilité ont été rencontrés en raison de la difficulté à contrôler l'uniformité des couches. Le contrôle du ratio [S]/([S]+[Se]) par ce type de recuit n'est pas une tâche aisée, sans doute à cause de la structure déjà cristallisée du CZTSe avant la sulfuration. Il serait intéressant d'aborder le problème dans le sens inverse : incorporer du Se dans une phase de CZTS, mais avec cette fois, à partir d'un précurseur de CZTS amorphe. Cette étude fait l'objet de la section suivante.

3.2 Formation de CZTSSe à partir des précurseurs soufrés

Les réactions de sélénisation des précurseurs Cu-Zn-Sn-S peuvent être étudiées en identifiant les formations des composés binaires et ternaires en fonction de la température et du temps de recuit. Ces deux paramètres permettent facilement de suivre l'évolution de la couche du précurseur pendant le recuit. Les techniques d'analyses in-situ favorisent une observation en temps réel de la croissance des couches minces, la structure cristalline des phases en présence, leur composition. Cette identification peut aussi se faire via des analyses structurales ex-situ des précurseurs recuits et après refroidissement. Comprendre les mécanismes de formation de la phase CZTSSe est l'objectif principal de ce chapitre : d'une part parce que la présence du S dans les précurseurs affectera l'incorporation du Se dans la couche pendant le recuit, et d'autre part les réactions de cristallisation seront modifiées par rapport aux phases pures de CZTS et CZTSe.

3.2.1 Effet de la température sur le mécanisme de formation du CZTSSe

Pour étudier les mécanismes de formation de la phase CZTSSe, nous avons choisi l'approche suivante : suivre l'évolution de la formation du CZTSSe pendant la montée en température, c'est-à-dire pendant la rampe. La rampe de température offre une possibilité de comprendre au mieux les différentes réactions qui sont amorcées aux premiers stades du recuit, avec en plus comme condition nécessaire, les refroidissements doivent être rapides. En effet, un refroidissement rapide (« quench ») permet en quelque sorte de geler les réactions chimiques qui sont en cours. En outre, nous pouvons assumer que durant le refroidissement, l'évolution/ tranformation des composés est quasi négligeable. Cela signifie que la composition en phases de l'échantillon rapidement refroidi est plus ou moins identique à sa composition à la fin du palier de recuit et donc, l'identification des phases obtenues sur l'échantillon refroidit nous permettra de connaitre les phases formées pendant le palier à la température de recuit fixée. Dans notre cas, cette étude est rendue possible à cause de la nature de notre four de recuit (voir chapitre 2, section 2.1.2.1) qui est de type RTA. Grâce à sa capacité à réaliser des montés et des refroidissements rapides, nous pouvons assumer que les phases présentes après un refroissement rapide sont représentatives des phases qui étaient présentes dès lors que le recuit se termine. Cette section présente les réactions de formation et de diffusion des différents éléments chimiques pendant la montée en température et discute de leur infuence sur la formation et la composition finale de la solution solide CZTSSe.

La figure 3.14 présente les profils de température étudiés. La durée de la rampe est fixée à 15 min de la température ambiante jusqu' à 600°C (soit environ 0,6°C/s). Pour chaque température, les recuits sont stoppés après 1 min d'attente pour stabiliser la température à celle de la consigne avant le refroidissement. Les précurseurs ont tous la composition ciblée [Cu]/([Zn]+[Sn])≈0,85 et [Zn]/[Sn]≈1,15, S/cations ≈0,36.

3.2.1.1 Evolution des profils quantifiés de diffusion des différents éléments chimiques en fonction de la température

Sur la figure 3.15 est représentée l'évolution des profils de distributions mesurés par GD-OES des éléments chimiques Cu, Zn, Sn, S, Se et Mo depuis le précurseur déposé à température ambiante jusqu'au recuit à 600°C. Sur le précurseur Cu-Zn-Sn-S (figure 3.15a), tous les éléments sont visibles sur les 800 premiers nanomètres, ce qui représente l'épaisseur du précurseur mesurée au profilomètre. Les profils montrent une distribution homogène dans l'épaisseur de ces éléments, excepté le Cu dont le profil présente un signal élevé proche du molybdène (voir section 2.1.1.3 du chapitre 2).

Les recuits effectués jusqu'à 250°C (figures 3.15b-c) ne présentent aucun changement notable sur les profils de composition de chaque élément, et les profils restent

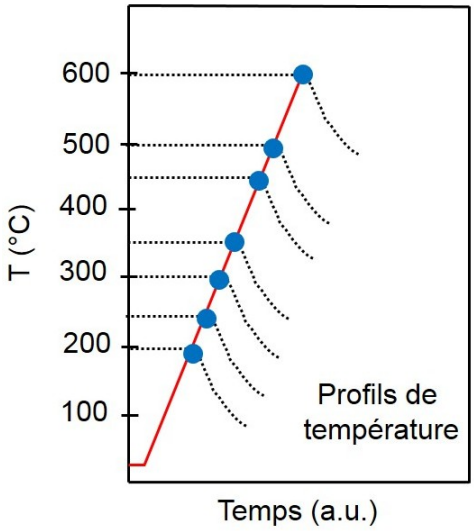


Figure 3.14 – Profils de température illustrant les traitements thermiques de cette étude

similaires à ceux du précurseur. De même, à cette température, le sélénium n'a pas encore diffusé dans la couche. En effet en deça de 300°C, la réactivité du Se est encore très faible [145]. Entre 300°C et 350°C (figures 3.15d-e), la diffusion du Se dans le précurseur est amorcée sur les premières centaines de nanomètres de la couche.

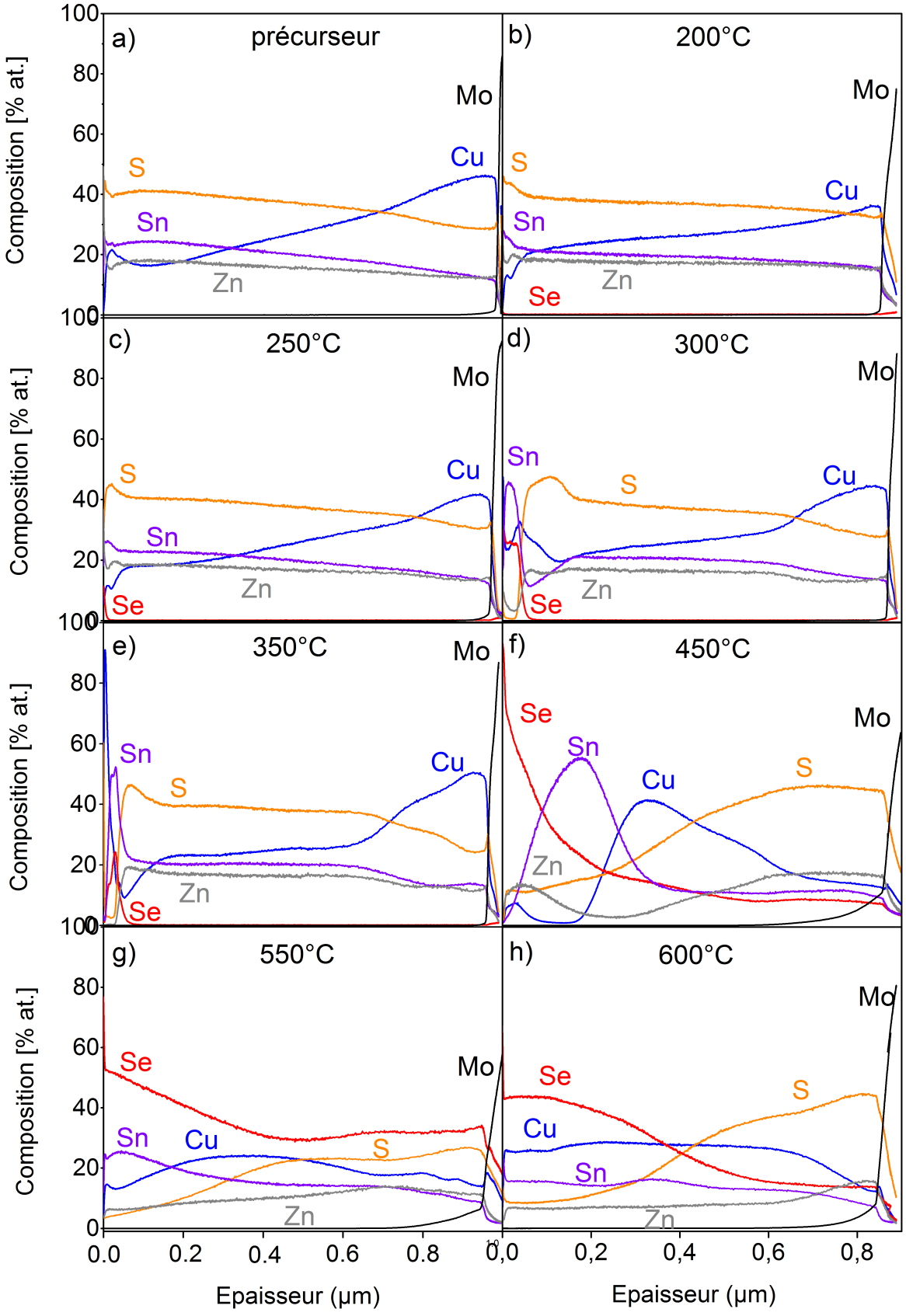


Figure 3.15 – Profils de composition du précurseur (a) et des absorbeurs recuits à 200°C (b), 250°C (c), 300°C (d), 350°C (e), 450°C(f), 550°C (g), et 600°C(h)

Un fait marquant à cette température est qu'il est observé une diffusion de Sn à la surface à 300°C correlée à la diffusion du Se dans la couche. A 350°C, la diffusion du Cu vers l'avant des échantillons est aussi amorcée. Le profil de Zn reste relativement constant tandis que la quantité de S chute légèrement sur les 100 premiers nanomètres. Lorsque la température atteint 450°C, l'énergie thermique est amplifiée pour amorcer la diffusion de toutes les espèces chimiques. Les espèces cationiques progressivement diffusent vers la surface au fur et à mesure que l'incorporation du Se évolue. Les profils de Zn et de S présentent une légère augmentation vers la face arrière à cette température. A partir de 550°C et au-delà (figures 3.15 g-h), le Se a complètement diffusé dans la couche. Les profils des cations s'homogénéisent progressivement. Cependant, les distributions des chalcogènes évoluent de façon contraire : le S a tendance à diffuser vers la face arrière tandis que le taux de Se s'enrichit en face avant, ce qui conduit à une distribution croisée des profils de S et Se.

Ces observations mettent en évidence des processus de diffusion liés à des affinités chimiques spécifiques des cations vis-à-vis des anions ; le profil de diffusion du Zn à basse température (en dessous de 350°C) est similaire à celui du S. Il est aussi observé des diffusions préférentielles du Cu et de Sn vers l'avant dès les premiers stades d'incorporation du Se. L'affinité chimique du Cu avec les chalcogènes dans les matériaux à bases de chalcogénures est fréquemment mentionnée dans les travaux sur le CIGSSe [152] et le CZTSSe [153]. En effet, la formation d'une couche liquide de Cu_xSe augmente la mobilité des atomes et de ce fait favorise la formation de gros grains. La diffusion rapide de Sn vers la surface en présence de Se pour les températures situées entre 300°C et 450°C peut réfléter une forte affinité chimique entre Sn et Se. Altamura et al. ont observé que pour un empilement de précurseurs ZnS/Cu/Sn, l'incorporation du Se à basse température ~ 350°C, était fortement favorisée lorsque la couche de Sn était en contact avec les vapeurs de Se [154]. Dès lors, deux effets sur la ségrégation de Sn en face avant sont donc à distinguer : la température et l'atmosphère de Se. Afin d'isoler l'influence de ces deux effets, des précurseurs déposés dans les mêmes conditions que précédemment ont été recuits à 300°C et 450°C en l'absence de billes de Se dans les creusets. Les profils de diffusion de ces éléments sont illustrés sur la figure 3.16.

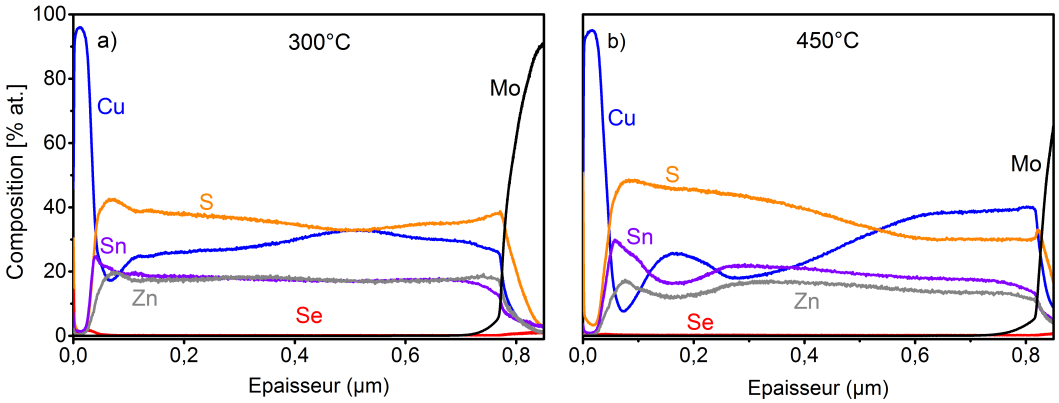


Figure 3.16 – Profils de composition des précurseurs recuits à 300°C (a) et 450°C (b) en l'absence de Se

En l'absence de Se, la diffusion de Sn vers la surface est fortement atténuée dans l'intervalle de température entre 300°C - 450°C. Ce qui n'est pas le cas pour le Cu dont on observe une diffusion vers l'avant plus importante qu'en présence de sélénium. Les profils de S et de Zn sont quasiment identiques à ceux observés en présence de Se à 300°C (figure 3.16a). Cependant, on note des différences sur le profil de S à 450°C (figure 3.16b) ; en l'absence de Se, le S a tendance à diffuser vers l'avant contrairement à ce qui était observé à la figure 3.15e.

De ce qui précède, il peut être conclut que dans la fenêtre de température entre 300°C et 450°C, la présence de vapeurs de Se gouverne majoritairement la diffusion de Sn vers l'avant. Par ailleurs, les différents comportements des profils de Cu et de Sn en présence ou pas de Se revèlent que les mécanismes de diffusion de ces deux éléments sont en compétition : la diffusion de Sn prédomine en présence de Se et celle du Cu en absence de Se.

3.2.1.2 Discussion

La diffusion de Sn vers la surface pourrait être attribuée à la formation des phases volatiles de SnS et SnSe [155][156]. La perte de Sn par évaporation sous forme de SnS(e) à haute température ~ 550°C est un phénomène fréquemment reporté des matériaux kestérites [82, 157]. Sur la base des travaux de Weber et al. [82] qui démontrent qu'à partir de 350°C, la perte de SnS est amorcée pour la phase CZTS, il serait supposé que la diffusion de Sn vers l'avant en présence de Se serait dûe à la présence en surface des composés SnS déjà existants dans le précurseur soufré. Ceci est d'autant plus plausible que le dépôt de précurseurs utilise outre des cibles de Cu et ZnS, une cible de SnS comme cathodes. Cette hypothèse s'avère invalidée d'après les profils de composition de la figure 3.15 (d-e), sur lesquels nous remarquons clairement que la surface est déplétée en S lorsque le profil de Sn augmente fortement en surface. Sur la figure 3.17, la variation de composition des éléments chimiques

(extraite par les analyses GD-OES) sur les 400 premiers nanomètres est présentée. D'après cette figure, la variation de la composition des cations est faible jusqu'à 350°C. La composition de Sn est particulièrement constante dans cette plage de température. La composition du S et du Se évolue de manière opposée à partir de 300°C. Une diminution du taux de S s'accompagne d'une augmentation de celui du Se et vice-versa. De ce qui précède, nous concluons que la diffusion de Sn vers la surface n'est pas la conséquence d'une évaporation de SnS qui serait formé dans le précurseur, mais est plutôt dûe à l'adsorption des vapeurs de Se à la surface du précurseur.

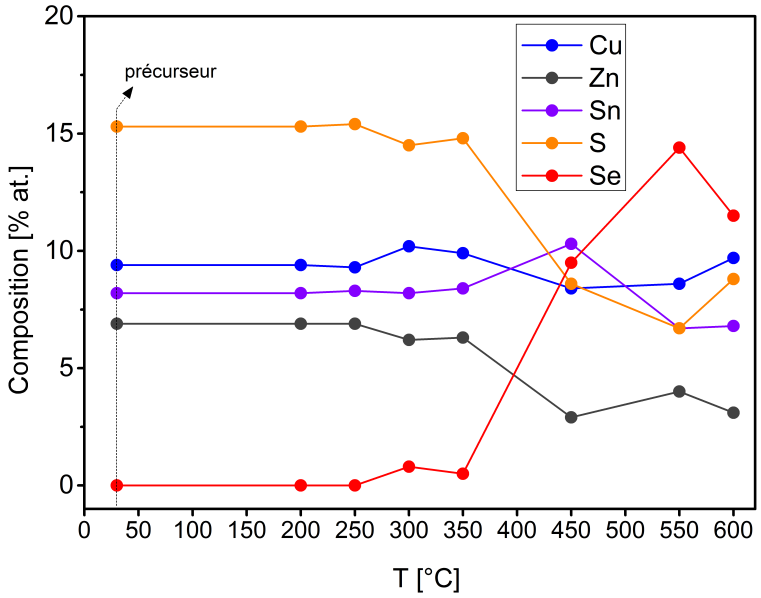


Figure 3.17 – Composition des échantillons extraite sur les profils de GD-OES à une profondeur de 400 nanomètres.

Les compositions globales des échantillons après recuit n'ont pas pu être mesurées avec précision. En effet, les techniques de caractérisation de composition disponibles au laboratoire requièrent des couches homogènes pour une bonne quantification. Les profils des éléments étaient hétérogènes dans cette étude, il n'était pas envisageable de les quantifier.

3.2.1.3 Analyse structurale par DRX et par spectroscopie Raman en fonction de la température de recuit

Afin de suivre l'évolution structurale des composés qui se forment dans toute l'épaisseur du précurseur, des analyses de diffraction des rayons X en incidence rasante à différents angles ont été réalisées sur la surface des échantillons d'une part et d'autres part à l'interface entre l'absorbeur et le Mo grâce à un procédé de lift-off développé

à l'IRDEP. Les diffractogrammes ont été obtenus en analysant les échantillons à des angles d'incidence de 0,2°, 0,5° et 2,5°. Sur la figure 3.18 sont représentés les diffractogrammes des rayons X effectués sur la surface des échantillons à différents angles en fonction de la température.

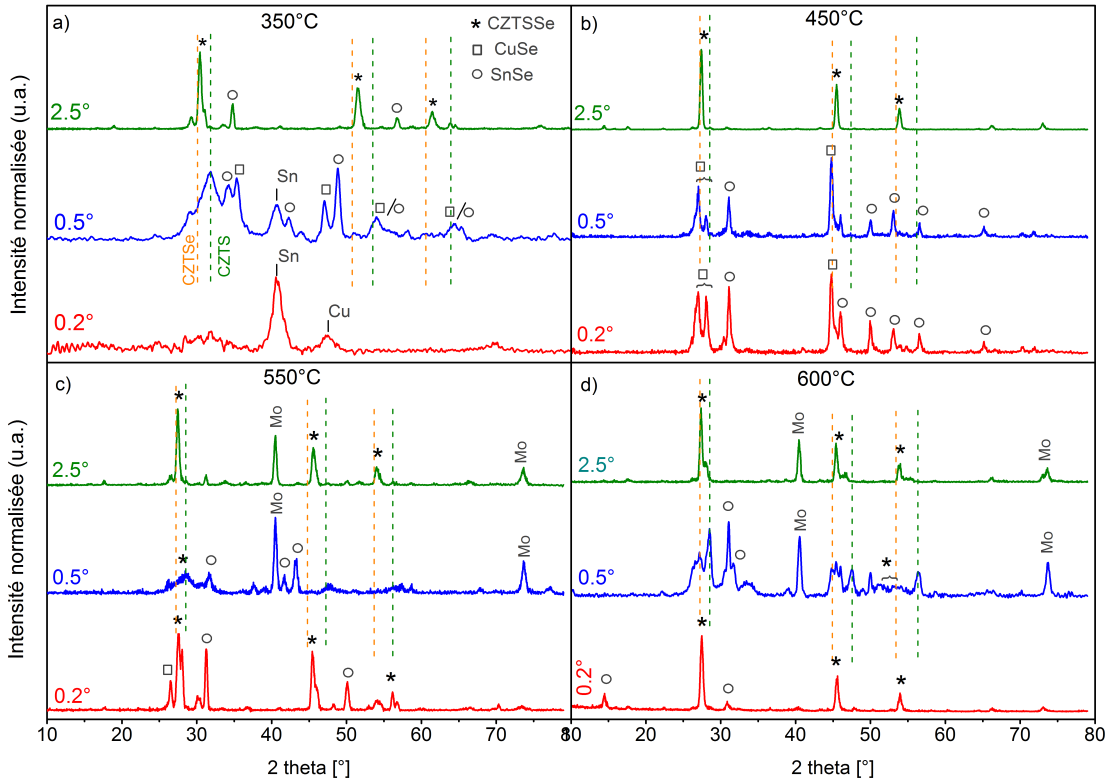


Figure 3.18 – Diffractogrammes en incidence rasante des échantillons recuits à 350°C (a), 450°C (b), 550°C (c) et 600°C (d) durant 1 min. Les lignes en pointillé orange marquent les positions des pics de la phase de CZTSe pure et celles en pointillé vert pour les pics de la phase de CZTS pure.

Les échantillons recuits à 200°C et 250°C ne sont pas présentés car aucun signal n'a pu être obtenu du fait de leur très faible cristallinité. Les diffractogrammes de l'échantillon recuit à 300°C sont quasiment identiques pour les trois angles d'incidence 0.2°, 0.5° et 2.5° (non présentés) et similaires au diffractogramme (ω=0,2°) de l'échantillon recuit à 350°C (figure 3.18a).

A 350°C (figure 3.18a), l'extrême surface de l'échantillon présente des phases de Sn et Cu (PDF 00-04-0836) métalliques. Majoritairement, des binaires de CuSe (PDF 00-49-1456) et SnSe (PDF00-48-1224) apparaissent un peu plus en profondeur (0,5°). A partir de $\omega = 2,5$°sont observés des pics correspondants à une solution solide de CZTSSe (situés entre les positions des phases pures de CZTSe et CZTS).

A 450°C (figure 3,18b,$\omega = 0,2$°), la surface des échantillons est essentiellement formée de binaires de CuSe, SnSe. Lorsque la température atteint 550°C, la phase

CZTSSe est détectée à l'extrême surface ($\omega = 0,2°$) en plus des binaires dont les pics sont bien définis. Par contre l'on note qu'à une profondeur plus importante (ω=0.5°), les pics de CZTSSe deviennent plus élargis et retrouvent une forme plus affinée pour ω=2.5°. Il est possible qu'à la profondeur correspondante à la zone analysée pour $\omega = 0,5°$, il y'ait des phases mal cristallisées en grande quantité dont la contribution à la diffraction des rayons X pourrait écranter celle des phases cristallines déjà présentes, d'où cet aspect des pics étalés. A 600°C (figure 3.18d), les pics de CZTSSe sont dominants à la surface (ω =0,2°). A une profondeur plus importante ($\omega = 0,5°$), il s'opère un dédoublement des pics de la phase CZTSSe, ce qui laisse penser qu'on a une séparation de phase avec des taux de S et de Se bien distincts. Pour ω =2,5°, les pics de la solution solide CZTSSe sont majoritaires. Les diagrammes des rayons X à 600°C présentent un comportement similaire à ceux observés à 550°C.

Nous avons également regardé l'évolution de la formation des phases au contact arrière. Les diffractogrammes sont réprésentés sur la figure 3.19. Seuls sont présentés les échantillons de 450°C à 600°C, car il a été difficile de décoller les échantillons recuits entre 200°C et 350°C. Les couches se sont complètement décollées du substrat de verre, probablement dû à l'absence de formation de $MoSe_2$ qui faciliterait le décollement de la couche de CZTSSe du Mo [158].

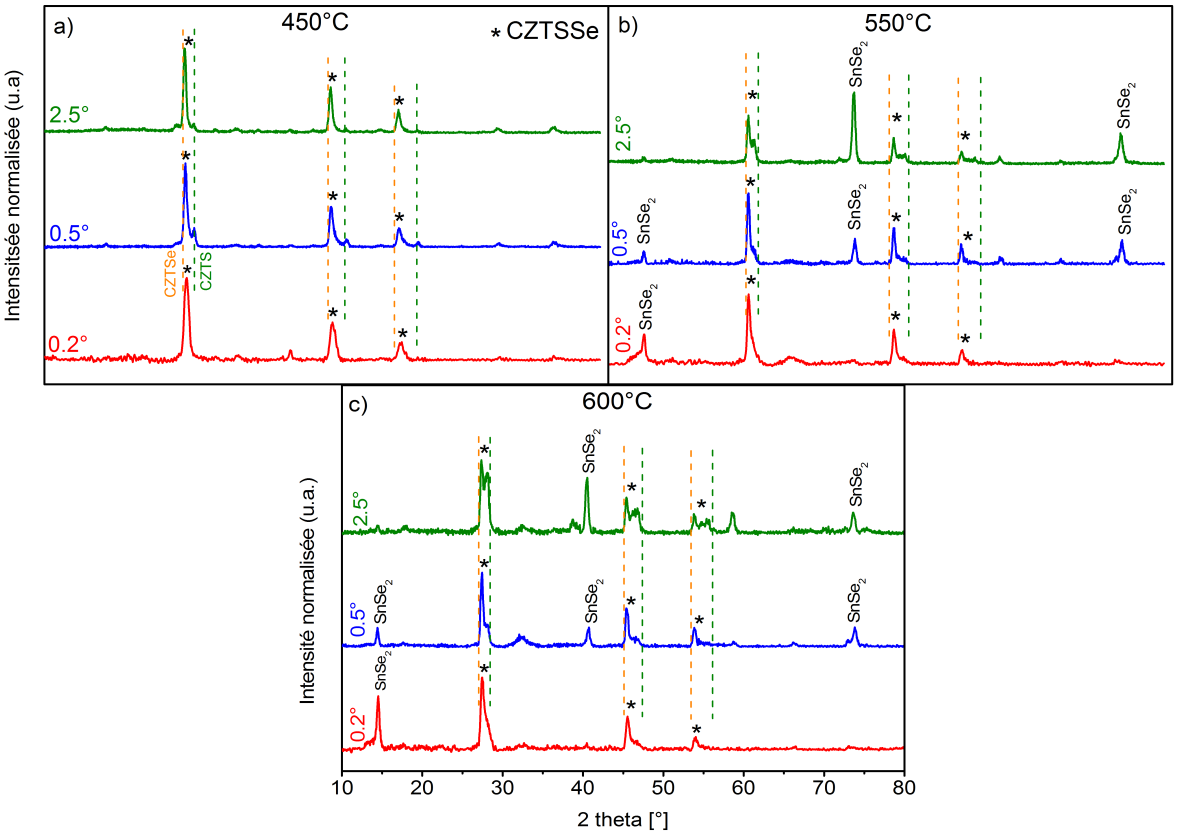


Figure 3.19 – Diagrammes de diffraction des rayons X en incidence rasante de la face arrière des échantillons recuits à 450°C (a), 550°C (b) et 600°C (c).

Pour les échantillons recuits à 450°C (figure 3.19a), l'analyse structurale revèle clairement quelque soit l'angle d'incidence, des pics dont la position évolue de 27,74° ($\omega = 0,2°$) à 27,39° ($\omega = 2,5°$) correspondant à des solutions solides de CZTSSe. Les pics CZTSSe déjà identifiés sur la figure 3.18b ($\omega = 2,5°$) sont retrouvés sur la figure 3.19a, dû au fait qu'à cette profondeur, toute la couche est analysée. Le décalage des pics vers les faibles angles en fonction de la profondeur d'analyse signifie une augmentation de la distance interéticulaire probablement dûe à une variation des chalcogènes S et Se dans la couche. D'après la loi de Vegard, les valeurs estimées du ratio [S]/([S]+[Se]) dans la phase CZTSSe montrent une variation de 0.7 à 0.4 lorsque les angles d'incidence augmentent de 0.2° à 2.5°, ce qui signifie un gradient de S décroissant de la face arrière vers la surface avant. Dans l'intervalle de température entre 550°C et 600°C, les pics de CZTSSe ont une forme assymétrique, voire dédoublée illustrant clairement le comportement biphasé des couches lors de la croissance. Des phases de $SnSe_2$ sont visibles à différentes profondeurs des échantillons, et leurs réflexions sont plus intenses pour $\omega = 2,5$. Cela peut correspondre aux phases de $SnSe_2$ déjà détectées en surface sur la figure 3.18 étant donné qu'à cette profondeur, toute l'épaisseur de la couche est analysée.

Dans cette étude, les analyses structurales effectuées par DRX en incidence rasante nous ont révélé la distribution en profondeur des composés se formant au fur et à mesure que la température augmente. Nous avons également caractérisé nos échantillons par spectroscopie Raman (de longueur d'onde 532 nm) afin de compléter les analyses avec celles obtenues par DRX. Les spectres individuels (fittés avec la fonction de Lorentz) sont présentés en annexe H.

A 350°C, le spectre de la figure 3.20a revèle un pic diffus avec trois positions distintes : 157, 175, et 187 cm^{-1}. Ces pics sont respectivement caractéristiques des phases de SnSe [159], CZTSe [160], $SnSe_2$ [159]. Toutefois, le pic à 187 cm^{-1} est proche du pic de SnS à 190 cm^{-1}d'après Fernandes [132], et de celui de $SnSe_2$ à 185 cm^{-1} [159]. Nous supposons que c'est une solution solide de Sn(S,Se), ce qui est en accord avec la présence simultanée à la surface de Sn, S et Se à cette température (figure 3.15e).

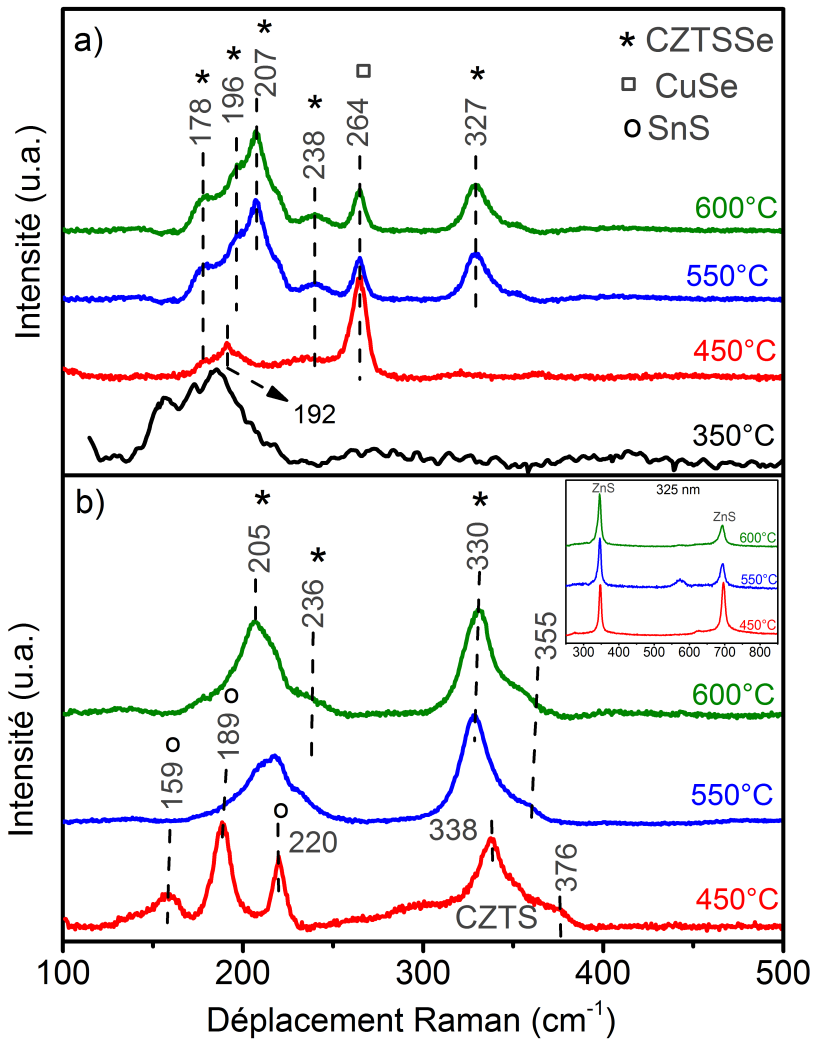


Figure 3.20 – Spectres Raman montrant l'évolution des phases en fonction de la température. a) surface avant ; b) surface arrière. Longueur d'onde d'excitation 532 nm.

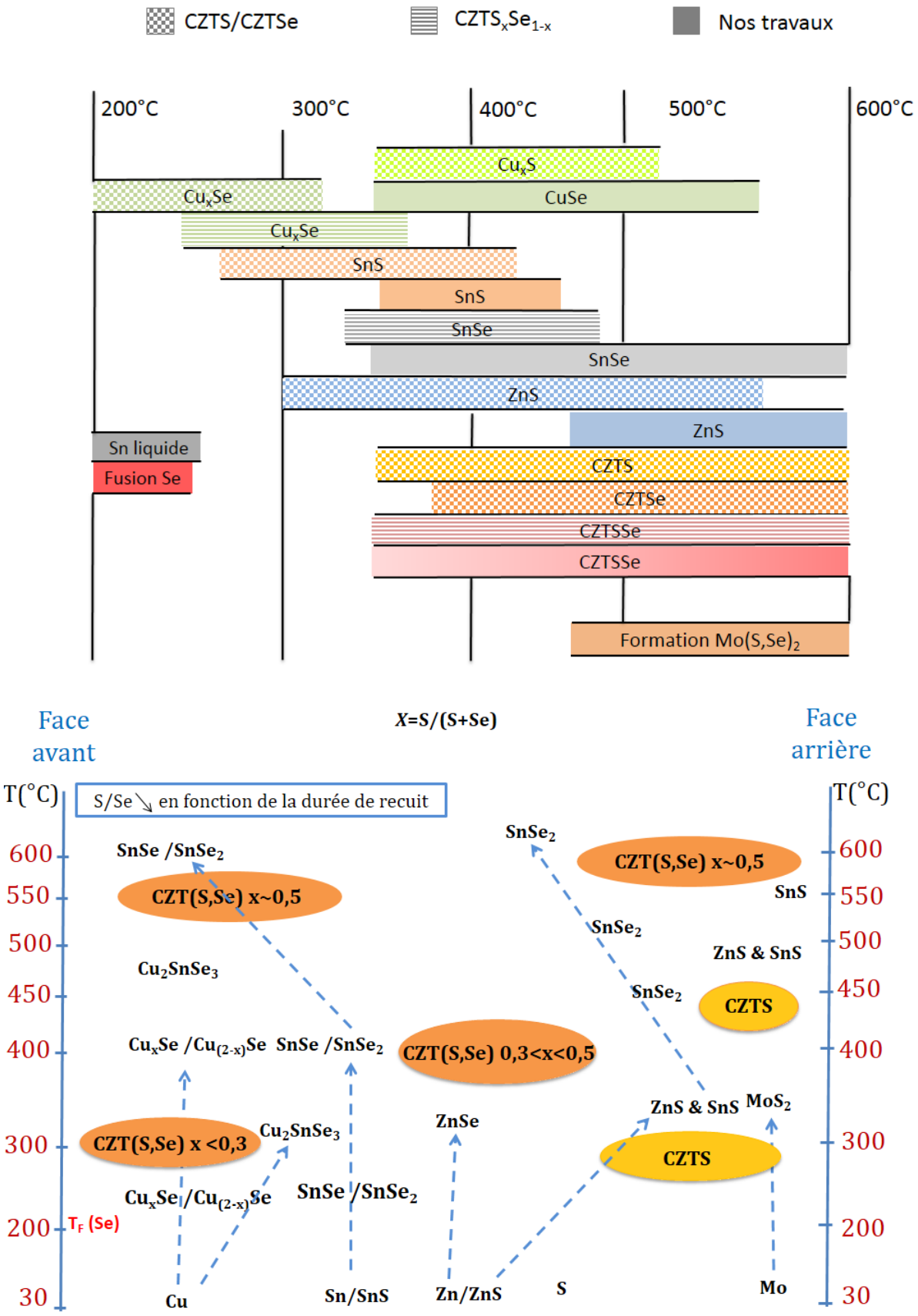
A 450°C, apparait un pic très intense à 264 cm^{-1}, caractéristique des composés Cu_xSe [161]. Il apparait également des pics à 178, 196, 238 cm^{-1}. Le pic à 180 cm^{-1} correspond à la phase de Cu_2SnSe_3 [148]. De 550 °C à 600°C, il apparait des modes basse fréquence (centrés autour de ~ 200 cm^{-1}) qui sont attribués aux vibrations du sous-réseau des atomes de Se et des modes hautes fréquences (centrés autour de ~ 325 cm^{-1}) dûs aux vibrations du sous-réseau des atomes de S. Cette caractéristique bimodale est caractéristique des solutions solides de CZTSSe et a déjà été observée dans des composés à maille chalcopyrite de type solutions solides de substitution S/Se, CuIn(S,Se) [162], Cu(In,Ga)(S,Se) [163], CZT(S,Se) [130]. Cela peut être expliqué par la large différence de masse entre les anions S et Se , induisant une différence notable entre les fréquences des phonons respectifs.

Les mesures par spectroscopie Raman effectuées sur la surface arrière (figure 3.20b) des échantillons ont une tendance différente de celle observée à la surface du film. A 450°C, il apparait les pics caractéristiques du SnS, bien définis à 159, 189, 220 cm^{-1}, ainsi que le pic caractéristique du CZTS pur à 338 cm^{-1}. A plus haute température (550°C), le comportement bimodal du CZTSSe réapparait avec cette fois, les modes haute fréquence qui dominent. La prédominance des phases riches en S au contact arrière est justifiée par les profils de S observés sur les courbes GD-OES (figure 3.15g).

L'accumulation de Zn en face arrière visible sur les profils de composition GD-OES (figure 3.15 f-g-h), suppose fortement la présence de phase de ZnS à l'arrière des couches. En effet, les phases de ZnS (et plus généralement ZnS(e)) ont tendance à ségréger en face arrière lors de la formation de la phase kestérite [164], [142, 165]. Fairbrother et al., ont démontré la relation existante entre la taille des nanoparticules de ZnS et l'apparition des modes optiques caractéristiques du ZnS [166]. En utilisant une longueur d'onde proche de celle de la bande interdite du ZnS, la diffusion Raman est dite en « résonance » et le spectre Raman est exalté. L'analyse Raman avec un laser UV de 325 nm (fig 3.20b) a permis de confirmer la présence de phases de ZnS au contact arrière.

3.2.1.4 Synthèse des observations

Basé sur les analyses combinées via les différentes techniques de caractérisation, nous avons reporté sur la figure 3.21, la formation des composés binaires, ternaires et quaternaires en fonction de la température. Les plages de températures représentent les valeurs expérimentales d'observations de ces composés, pour les quaternaires et les mixtes S/Se. Pour une meilleure comparaison, ces résultats ont été comparés aux travaux publiés dans la littérature utilisant avec le même procédé de synthèse que le nôtre à savoir : les dépôts de précurseurs par PVD suivis des recuits sous atmosphère de chalcogènes.



74

Figure 3.21 – Schéma récapitulatif sur la présence des phases binaires, ternaires et quaternaires en fonction de la température. Les valeurs sont une synthèse de différents travaux (sur CZTS [167, 168], CZTSe [169, 147], CZTSSe [170, 164]) et d'observations de nos propres échantillons (les phases reportées ont été identifiées sur une série de 24 échantillons tous recuits entre 200°C et 600°C pendant 1 min de palier.

Au regard de ce schéma récapitulatif, il ressort que les plages de températures de formation des phases secondaires et des phases kestérites dans nos travaux sont intermédiaires des plages de température reportées dans la littérature concernant leurs formations. Les conclusions de cette étude apportent une contribution intéressante à la compréhension des mécanismes de formation du CZTSSe. Les caractérisations simultanées des faces avant et arrière des couches à ces différentes températures ont permi de comprendre de manière plus précise la diffusion du Se et ses effets directement induits à la surface conduisant la formation des binaires de Se. Parallèlement, la formation des binaires de S et de la phase CZTS débute au contact arrière et est favorisée par la montée en température. Ces chemins réactionnels sont schématisés sur la figure 3.21.

Il en découle également que la vitesse de chauffe est d'une grande importance : dans le cas de cette étude, il a été constaté que la majorité des composés binaires et la phase de CZTSSe sont déjà formés pendant la montée en température.

1.3.1.3 Effet de la distribution inhomogène des espèces sur la morphologie de la couche

La figure 3.22 montre l'évolution morphologique des images MEB de surface de nos couches à différentes températures de recuit.

La surface du précurseur (figure 3.22a) possède une morphologie dense, constituée de grains de petites tailles ~20 nm formant de petits ilôts. Lorsque la température augmente jusqu'à 350°C (figure 3.22c), les grains commencent à coaslescer, grossir et la surface du précurseur se densifie. A 450°C (figure 3.22d), la morphologie revèle des variations à la surface de la taille des grains, de différentes formes géométriques. Entre 550°C et 600°C, la couche devient plus compacte.

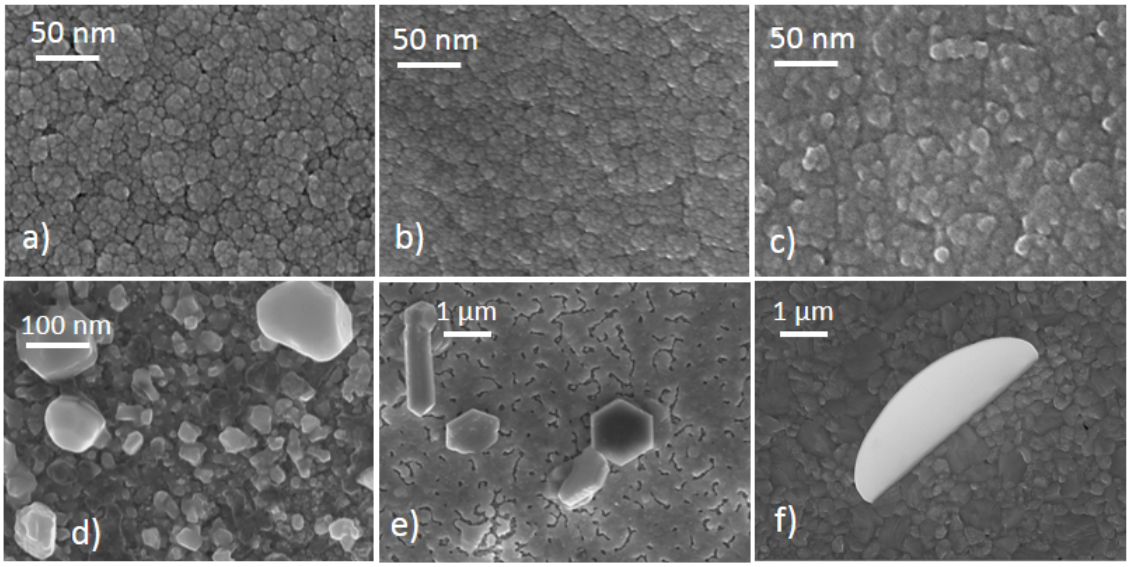


Figure 3.22 – Evolution de la morphologie de surface des précurseurs sélénizés en fonction de la température : a) précurseur ; b) 250°C ; c) 350°C ; d) 450°C ; e) 550°C ; f) 600°C

Lors de l'observation morphologique par MEB des couches en coupes transverses (figure 3.23), le précurseur a une morphologie homogène et aucun changement notable n'apparait jusqu'à une température de sélénization de 350°C (figure 3.23c). A partir de 450°C, des variations importantes sont visibles. L'échantillon présente une morphologie en double couche, dont la zone de délimitation est clairement visible. Une couche superficielle (~500 nm) qui est certainement constituée de binaires de CuSe et SnSe (observées sur les spectres Raman) et une couche qui contient des phases de ZnS et de l'alliage CZTSSe d'après les précédents résultats. La netteté de la délimitation observée entre les couches peut s'expliquer par le fait que ces deux couches correspondent à des phases de structures cristallines très différentes, dont la limite de séparation est assez importante pour être visible à cette échelle. A 550°C (figure 3.15e), la couche présente une morphologie homogène le long de l'épaisseur, ce qui laisse penser que les deux couches précédentes ont réagi pour former un mélange plus homogène. A 600°C, les grains sont plus gros, et l'on retrouve une délimitation dans l'épaisseur de la couche. Il est intéressant de noter que les changements morphologiques apparaissant dès 450°C sont en accord avec les distributions élémentaires des profils GD-OES (figure 3.15f- g-h) : à 550°C, la distribution des espèces cationiques et anioniques est assez uniforme dans toute l'épaisseur de la couche, ce qui n 'est pas le cas de la couche à 450°C. D'où la morphologie uniforme visible sur la couche à 550°C. Lorsque la température atteint 600°C, le gradient des chalcogènes sur la figure 3.15h provoque cette différence de morphologie au niveau de la taille des grains.

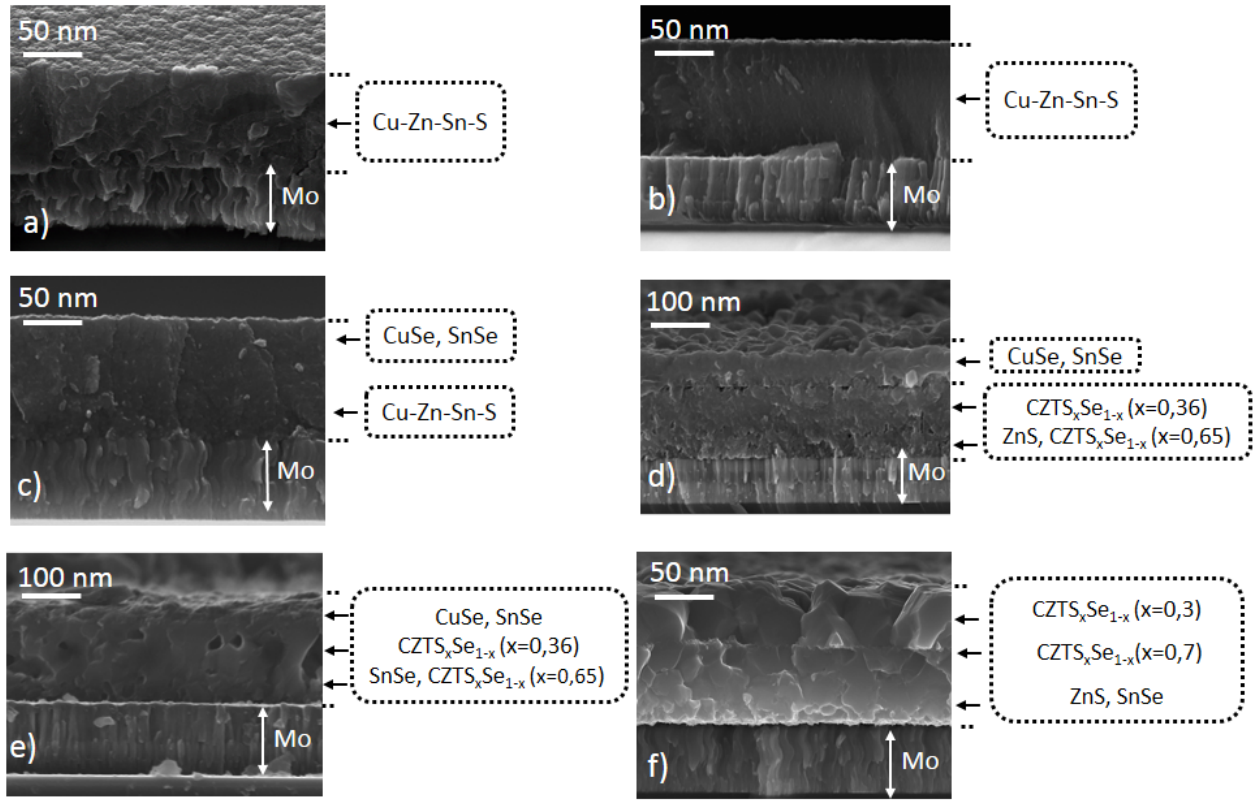


Figure 3.23 – Morphologies en tranches des échantillons sélénizés en fonction de la température :a) précurseur ; b) 250°C ; c) 350°C ; d) 450°C ; e) 550°C ; f) 600°C.

3.2.2 Récapitulatif du mécanisme de croissance

La présence de vapeurs de Se modifie considérablement la diffusion des espèces. En effet, en l'absence de Se, seul le Cu diffuse vers la surface entre 350°C et 450°C. En présence de Se ; la diffusion du Cu en face avant est en compétition avec le Sn. En général, la diffusion chimique est plus lente dans les solides que dans les liquides du fait de la plus grande mobilité des espèces dans les liquides. Or à 350°C, seul l'étain est liquide, ce qui faciliterait l'incoporation du Se dans le précurseur. Les travaux d'altamura et al., confirment cette hypothèse [123]. Ils ont observé que pour des précurseurs déposés en stack, l'incorporation du Se dans le précurseur apparaissaient à 350°C lorsque l'étain était en contact avec les vapeurs de Se, tandis que cette incorporation avait lieu à partir de 450°C lorsque la couche de Cu est déposée en avant [154]. En outre, les profils de composition des précurseurs recuits sans Se entre 350°C, et 450°C mettent davantage en exergue une affinité chimique entre Sn et Se plus forte que celle entre Cu et Se. D'après ce qui précède, cette

forte affinité chimique apparait tant pour de l'étain métallique [154] que pour de l'étain sous forme de SnS, si nous supposons qu'il existe des particules de SnS dans le précurseur. Par ailleurs, il est connu que le Cu est l'espèce la plus mobile dans les composés chalcogénures à base de Cu [29]. Ce caractère diffusif du Cu pourrait expliquer sa forte ségrégation en absence de vapeurs de Se.

Les espèces chimiques proches de la surface sont sélénisées à cause de leur proximité avec les vapeurs de Se. Celles présentes dans le bulk ne peuvent réagir qu'avec leur environnement immédiat, riche en S et donc former des composés soufrés. Aussi l'apparition d'une phase quaternaire de CZTS se fait assez rapidement, dès 350°C, comme cela a déjà été reporté par plusieurs auteurs [171]. La croissance de l'alliage CZTSSe se fait progressivement par une interdiffusion entre le phase de CZTS (plus en profondeur) et une phase CZTSSe, riche en Se (proche de la surface). Les différences des paramètres structuraux entre les deux phases sont bien illustrés par la délimitation plane visible sur la figure 3.23. La figure ci-dessous schématise la formation progressive de la solution solide de CZTSSe à partir de phases de CZTS et CZTSe.

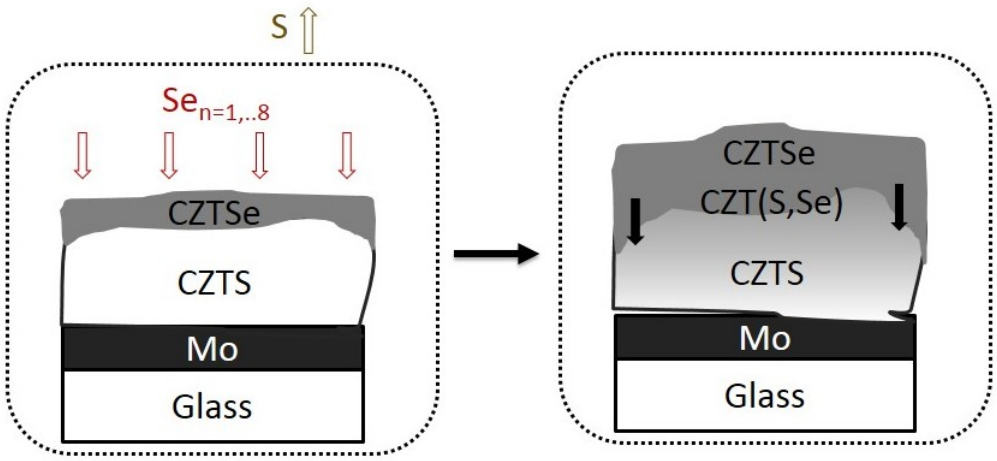


Figure 3.24 – Représentation schématique de la formation de CZTSSe par interdiffusion des composés CZTS et CZTSe dans des conditons de rampe rapide

3.2.3 Influence du palier de recuit sur la cristallisation du CZTSSe

Les études précédentes nous ont revélé que la cinétique de formation du CZTSSe est très rapide et s'amorçait dès la montée en température de recuit. Lorsque la température atteint 600°C, la phase CZTSSe est déjà quasiment présente dans toute l'épaisseur du précurseur recuit. Nous avons regardé ce qui peut se passer à différentes températures au bout de 30 min de palier de sélénisation. la figure 3.25 présente les diagrammes des rayons X des précurseurs recuits entre 300°C et 600°C

pendant 30 min. Les analyses DRX (Bragg-Brentano) de la figure 3.25 montrent essentiellement des réflexions caractéristiques de la kesterite, dans toute la gamme de température. Toutes les phases secondaires formées pendant la montée en température s'homogénéisent pendant le palier de recuit pour former une solution solide de CZTSSe dont les réflexions sont de plus en plus intenses. Des phases de $SnSe_2$ n'ayant pas réagi avec la phase kestérite sont les binaires les plus présents. Les pics attribués au $Mo(S,Se)_2$sont clairement visibles pour le recuit 600°C. Au bout de 30 min, la sélénisation devient plus intense et une partie du Se incorporé réagit le Mo [2].

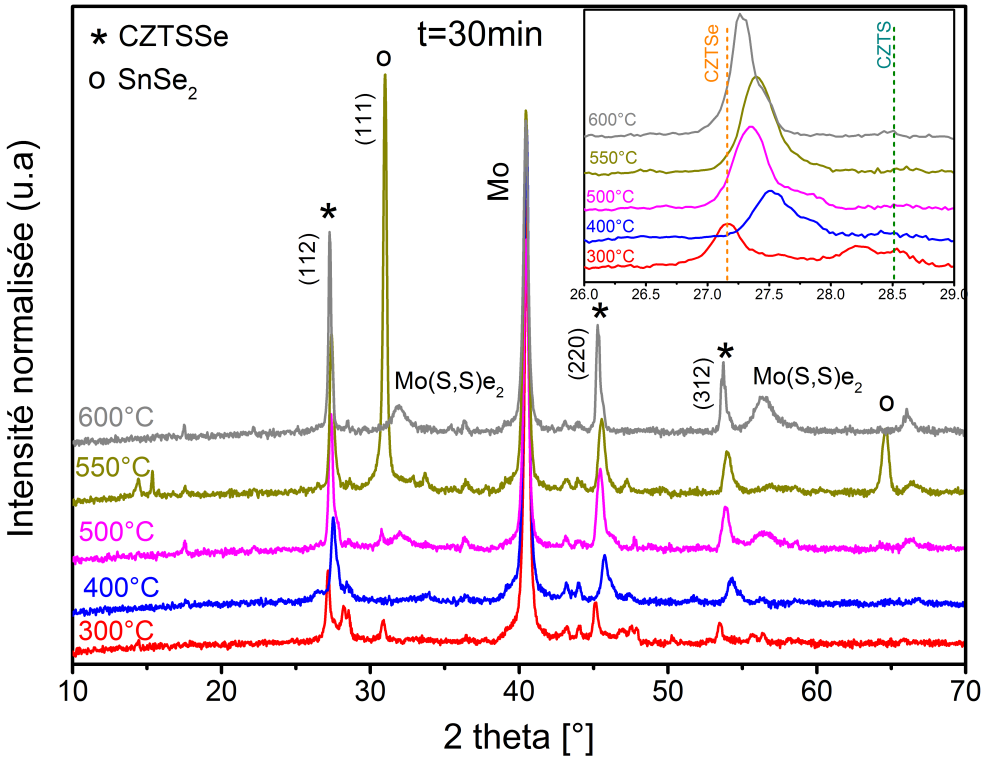


Figure 3.25 – Diffractogrammes des précurseurs recuits entre 300°C et 600°C pendant 30 min.

Nous remarquons sur la figure 3.26 l'évolution de la morphologie des échantillons en surface à différentes températures pour un temps de recuit de 30 min. Après cette durée, la taille des grains comparés à ceux de la figure 3.22 s'est largement accrue dont les tailles atteignent 2 µm. On distingue clairement des particules de forme hexagonale qui peuvent être attribués à des phases de $SnSe_2$ d'après les phases DRX de la figure 3.25.

2. La notation $Mo(S,Se)_2$ est dûe au fait que le pic de DRX est intermédiaire entre l'orientation (100) du $MoSe_2$ (PDF 00-015-0029) et l'orientation (100) du MoS_2 (PDF 00-002-1133).

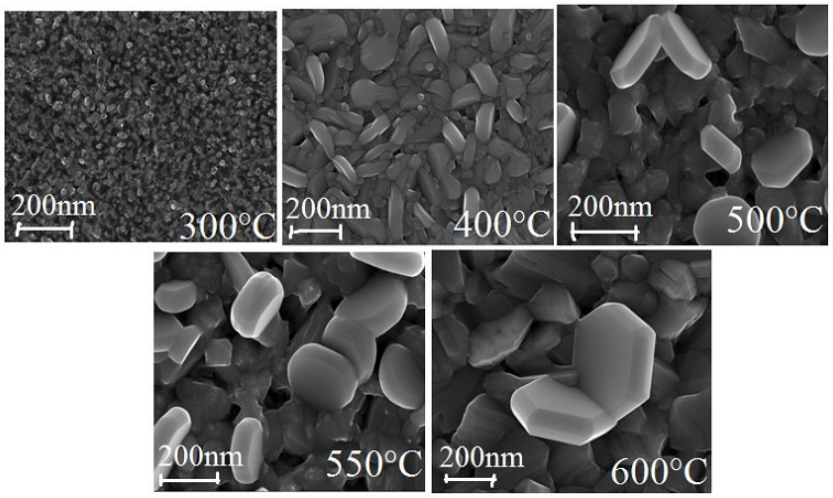


Figure 3.26 – Morphologies de surface des précurseurs recuits entre 300°C et 600°C pendant 30 min

Les températures de cristallisation de la phase CZTSSe sont comprises entre 550°C et 600°C. Pour la fabrication des cellules solaires, nous avons fixé la température à 600°C.

3.2.4 Conclusion partielle

L'étude du mécanisme de formation de l'alliage CZTSSe à partir des précurseurs soufrés se revèle être très complexe. Il a été constaté que les mécanismes de diffusion des éléments chimiques dépendent d'une part de la température, mais d'autres part de l'affinité chimique entre les phases vapeur de Se et des cations, notamment le Cu et Sn. Les caractérisations structurales des couches à différentes profondeurs ont permi de déceler les binaires de CuSe à la surface, et les binaires de SnSe, à la surface et en face arrière. De même, la face avant de l'absorbeur contient une phase de CZTSSe très riche en Se, contrairement à la face arrière qui contient une phase de CZTSSe très riche en S. Les études ont aussi montré que lorsqu'on étend le temps de recuit à 30 min, les composés de CZTSSe (Se-riche) et CZTSSe (S-riche) interdiffusent pour former progressivement une phase de CZTSSe avec une concentration en [S]/([S]+[Se]) plus homogène dans l'épaisseur de la couche.

3.3 Impact du recuit sur les performances des cellules

Les résultats précédents nous ont conduit à choisir 600°C comme la température de travail pour la synthèse de nos absorbeurs. Nous avons réalisé des cellules solaires à partir d'absorbeurs CZTSSe qui ont été sélénisés à cette température pendant des

durées comprises entre 15 min et 60 min. Les analyses structurales des absorbeurs correspondants sont présentés en annexe F. La figure 3.26 illustre les variations des paramètres électriques en fonction du temps de palier. Les valeurs sont collectées sur des échantillons contenant 36 cellules 0.1 cm^2 de surface.

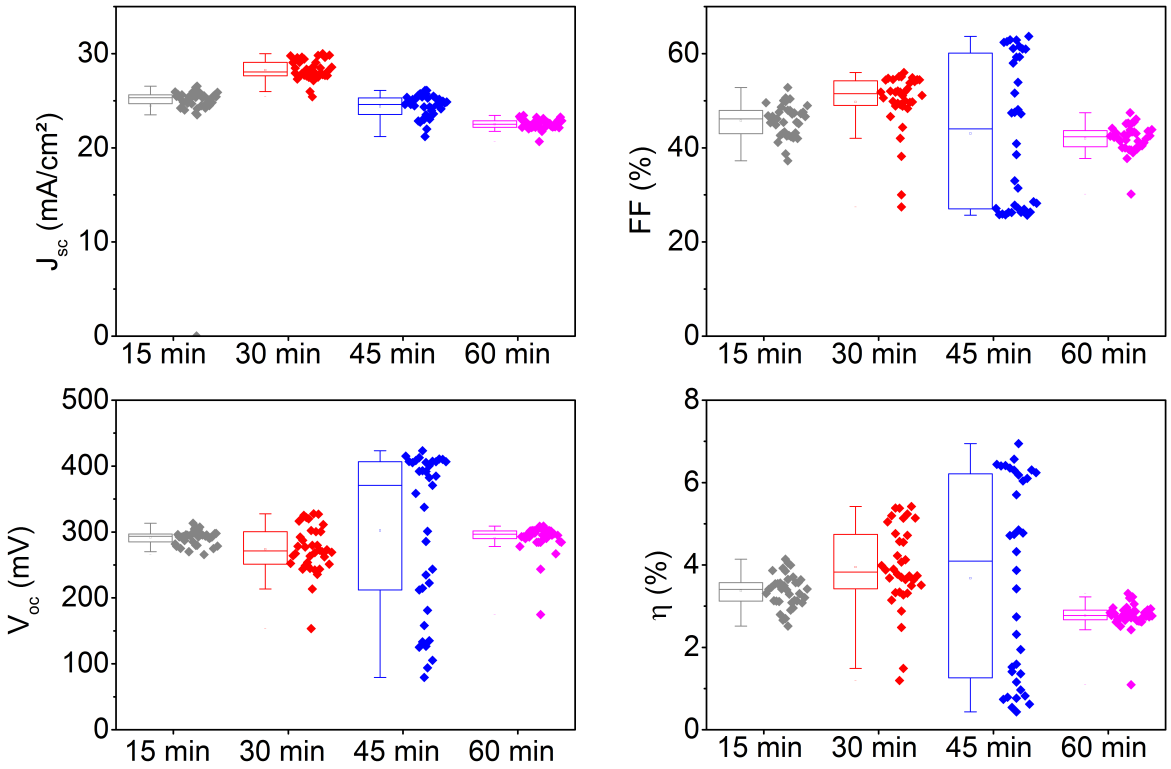


Figure 3.27 – Cartographies des paramètres électriques de cellules d'absorbeurs CZTSSe recuits entre 15 min et 60 min

L'augmentation du palier a un effet bénéfique sur le FF dont les valeurs croissent entre 15 min et 45 min, pour ensuite diminuer à 60 min. Le V_{oc} atteint des valeurs au-delà de 400mV lorsque la durée de recuit vaut 45min, mais reste quasiment constant pour les autres durées de recuit. En ce qui concerne le J_{sc}, les valeurs proches de 30 $mA.cm^{-2}$ sont atteintes pour une durée de recuit de 30 min, mais décroissent au-delà. Les rendements augmentent avec la durée de palier, jusqu'à la valeur de 60 min où les rendements chutent fortement. Il est à noter que la durée de 45 min donne des cellules solaires avec des propriétés électriques intéressantes, dont une cellule à 7%. Cependant les cellules souffrent d'une grande inhomogénéité au niveau de tous les paramètres électriques, excepté le J_{sc} qui est moins affecté. Nous avons donc représenté les courbes IV de deux cellules avec des rendements différents d'un échantillon recuit à 600°C pendant 45 min, afin de mieux déceler la cause ces variations.

Les courbes sont tracées sur la figure 3.28.

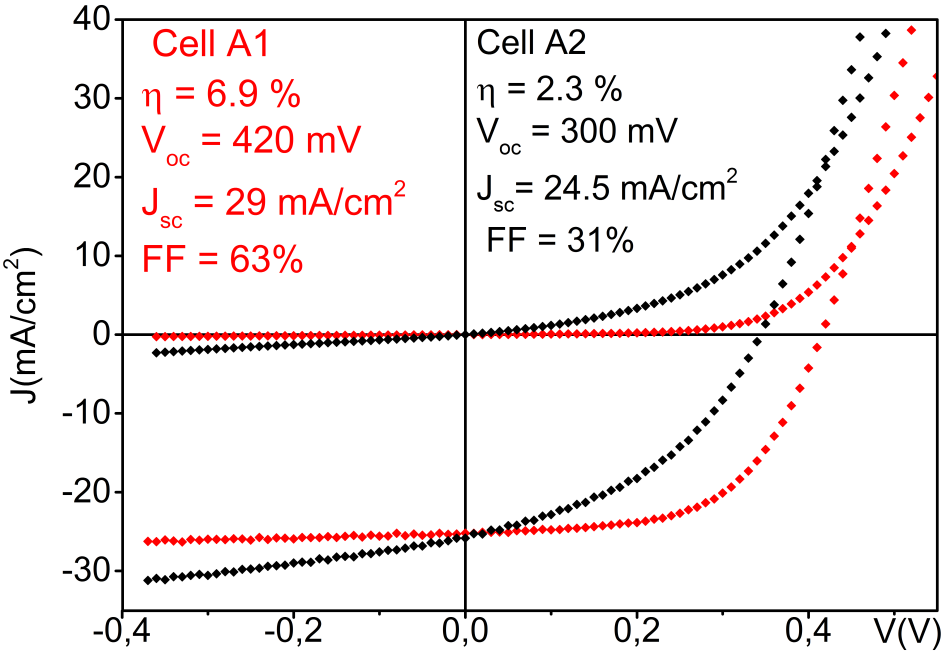


Figure 3.28 – Courbes courant-tension J(V) de deux cellules d'un échantillon inhomogène. La cellule A1 avec le rendement maximal et A2 une autre cellule du même échantillon.

La cellule A1 est celle d'efficacité maximale et la A2 une cellule à coté de A1. Il est visible que la cellule A2 soufffre de problèmes de résistances shunts importants. Les valeurs de R_{sh} calculées à partir des fits des caractéristiques de diode à l'obscurité sont de $2.7.10^4$ $\Omega.cm^2$et 21 $\Omega.cm^2$ correspondant respectivement à A1 et A2. Le faible FF de A2 est aussi directement lié à ces problèmes de shunts.

3.3.1 Compréhension de l'origine des pertes

Pour comprendre l'origine des grosses variations de performances électriques entre les deux cellules, nous avons premièrement regardé l'aspect des cellules précédentes au MEB. La surface de la cellule A1 est assez uniforme tandis que celle de la cellule A2 contient des particules. Les compositions élémentaires réalisées par EDX montrent que ces particules présentes à la surface de la cellule A2 sont constitués de Sn et de Se.

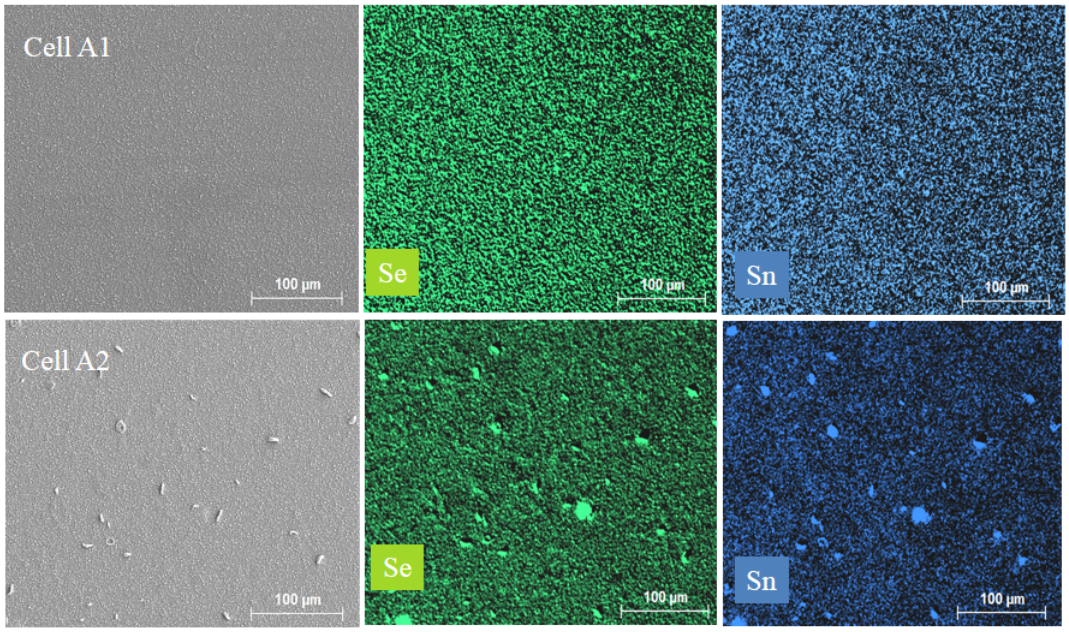


Figure 3.29 – Images MEB de surface des cellules A1 et A2. Les phases présentes à la surface de A2 sont des binaires de $SnSe_2$.

Nous avons également analysé les surfaces des deux cellules par la spectroscopie Raman. La figure 3.29 présente les spectres Raman des deux zones, l'une sur la cellule A1 et l'autre zone sur la cellule A2. Le spectre Raman provenant de la cellule A1 correspond au signal d'une phase de CZTSSe. Les particules sur la cellule A2 ont été indentifiées comme du $SnSe_2$. La signature Raman correspond parfaitement aux résultats publiés par fernandes et al. [159].

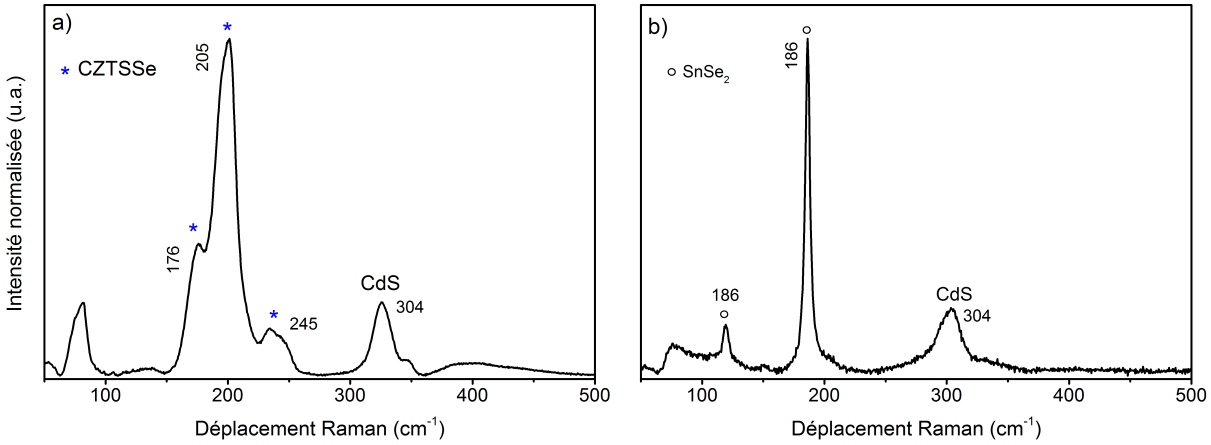


Figure 3.30 – Spectres Raman des cellules A1 (a) et A2 (b).

Afin de comprendre davantage l'influence des phases de $SnSe_2$ sur les propriétés

électriques des cellules, nous avons mené une analyse simple et quantitative de la distribution de ces phases de $SnSe_2$. Pour cela, nous avons calculé la densité surfacique de ces phases sur une série de 36 images MEB de cellules à l'aide d'un logiciel de traitement d'images ImageJ. Nous avons calculé le rapport d'aire occupée par ces particules sur l'aire totale et nous avons établi une corrélation entre la présence de ces particules et la résistance shunt des cellules.

Les résultats de la figure 3.30 démontrent une tendance pertinente de la décroissance de la résistance shunt lorsque la densité de phases de $SnSe_2$ augmente. De manière phénoménologique, cela démontre que les phases secondaires de $SnSe_2$ contribuent fortement à de faibles résistances shunt [69].

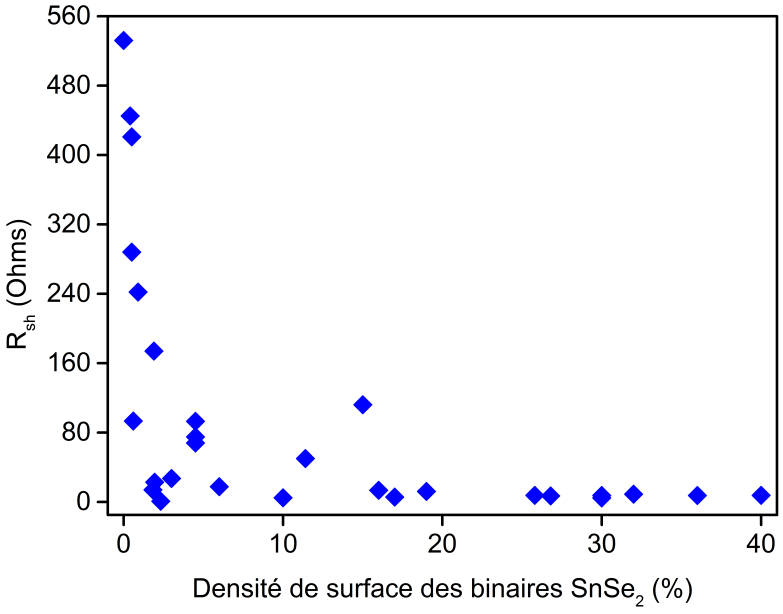


Figure 3.31 – Variation de la résistance shunt des cellules en fonction de la densité surface des binaires de $SnSe_2$.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, le chemin de réaction et de formation de la phase CZTSSe a été étudié en fonction de la nature du précurseur, métallique ou soufré. Il a été observé que l'obtention de la phase CZTSSe partant des précurseurs métalliques codéposés n'était possible que par une étape de sélénisation suivie d'une étape de sulfurisation. En effet, le recuit sulfosélénisant en une seule étape favorisait la formation de cavités entre l'absorbeur et le Mo. Le recuit sulfosélénisant en deux étapes favorisait l'incorporation du Se, avec un taux de S plus faible. Des cellules solaires de rendement 7,3% ont été obtenues.

La formation du CZTSSe provenant des précurseurs soufrés a également été étudiée en fonction de la température entre 200°C et 600°C et du palier. Les observations des profils de composition ont révélé que la diffusion du Se dans la couche entraine promptement la diffusion de l'étain vers la surface, en parallèle de la diffusion du Cu. Les analyses ont également révélé que l'incorporation du Se se faisait au détriment du S. A 350°C, des phases de CZTSSe ont été détectées par GIXRD. L'analyse structurale des absorbeurs à différentes profondeurs à l'aide de la GIXRD a permi de comprendre que la formation de la solution solide CZTSSe se faisait progressivement par interdiffusion d'une phase CZTSSe très riche en Se en surface avec une phase CZTSSe très riche en S en face arrière. Le palier de recuit a permi de réduire le gradient de chalcogènes dans la couche. Les recuits effectués à 600°C pendant 30 min ont démontré que la phase CZTSSe était beaucoup homogène en terme de répartition du S et Se dans la phase CZTSSe. Des rendements de conversion 7% ont été atteint pour une durée de recuit de 45 min. Toutefois, ces cellules souffraient de faibles résistances shunt dont la cause était dûe à la présence de $SnSe_2$ à la surface des absorbeurs.

4 Influence des propriétés de l'absorbeursur les performances des cellules solaires

Dans le chapitre précédent, nous avons essayé de comprendre les mécanismes de recuit et de déduire des conditions de recuit optimales. L'étude sur la synthèse du précurseur et du recuit a donné des rendements satisfaisants, dont le maximum est de 7% avec des V_{oc} autour de 420 mV et des J_{sc} autour de 26 mA.cm^{-2}. Ainsi, afin d'améliorer ces paramètres électriques, nous pouvons travailler sur différents leviers. L'amélioration du V_{oc} peut se faire en jouant sur le gap du matériaux et plus particulièrement le taux de [S]/([S]+[Se]). Par ailleurs, l'épaisseur moyenne de nos absobeurs sont de l'ordre du micromètre, ce qui est inférieur aux épaisseurs des absorbeurs couramment reportées dans la littérature [172]. Par exemple, des études en CIGS ont montré que la diminution d'épaisseur de l'absorbeur conduit directement à une diminution du J_{sc}des cellules solaires. Enfin, comme nous avons pu voir dans le chapitre 1, la présence de phases secondaires peut directement impacter les V_{oc}, J_{sc}, FF des cellules. C'est pour cela que dans ce chapitre nous avons étudié l'impact de ces différents paramètres sur les propriétés optoélectroniques de nos cellules solaires à savoir :

1. le ratio [S]/([S]+[Se])
2. l'épaisseur de l'absorbeur
3. l'impact des phases secondaires sur l'interface CZTSSe/CdS

4.1 Effet de l'épaisseur du précurseur et de l'atmosphère de recuit sur les cellules CZTSSe

Dans cette partie, des précurseurs de différentes épaisseurs sont recuits sous atmosphère pure Se et sous atmosphère mixte (S+Se) à la température de 600°C pendant 1h. Rappelons que conformément aux résultats en annexe G, le recuit mixte (S+Se) a un objectif double : d'une part, il offre la possibilité d'augmenter l'énergie de bande interdite de l'absorbeur par ajout du S, et aussi de réduire la ségrégation des phases de $SnSe_2$ à la surface d'autre part.

4.1.1 Analyse de composition des absorbeurs

Dans cette partie, des précurseurs de Cu-Zn-Sn-S avec des épaisseurs comprises entre 0,8 µm et 1,7 µm sont déposés en variant juste la durée de sputtering. L'étude de recuit est réalisée en fonction de l'atmosphère Se et (S+Se). Sur la table 4.1 sont résumées les épaisseurs et les compositions des échantillons avant et après recuit mesurées par la quantification réalisée en GD-OES (voir chapitre 2, section 2.2.6). Leur composition est légèrement enrichie en Sn afin de compenser la perte de Sn pendant le recuit. Le ratio [Cu]/[Sn] est≤1,4 pour tous les précurseurs avant recuit. Pour les recuits, les masses de Se et de S utilisées sont respectivement de 60 mg et 20 mg.

Table 4.1 – Récapitulatif des valeurs de composition et d'épaisseurs des échantillons avant et après recuit.

Types d'atmosphère de recuit	Epaisseurs (µm)	[Cu]/([Zn]+[Sn])	[Zn]/[Sn]	[S]/([Cu]+[Zn]+[Sn]+[S])	Epaisseurs	[Cu]/([Zn]+[Sn])	[Zn]/[Sn]	[S]/([S]+[Se])
	Avant recuit				Après recuit			
Se	0.8	0.9	1.2	0,37	1.0	0.7	1.4	0.24
Se	1.0	0.9	1.1	0,37	1.8	0.8	1.4	0.23
Se	1.4	0.8	1.2	0,37	1.9	0.8	1.7	0.23
Se	1.7	0.8	1.1	0,37	2.5	0.7	1.3	0.21
S+Se	0.8	0.8	1.2	0,37	1.0	0.7	1.6	0.42
S+Se	1.0	0.9	1.1	0,37	1.3	0.8	1.5	0.41
S+Se	1.4	0.8	1.2	0,37	1.6	0.8	1.5	0.41
S+Se	1.7	0.8	1.1	0,37	2.2	0.7	1.4	0.5

L'évolution de la composition des absorbeurs après recuit montre que le rapport [Zn]/[Sn] augmente, et cela indépendamment de l'atmosphère de recuit, ce qui est une indication de la perte de Sn. De plus, les rapports [Cu]/([Zn]+[Sn]) diminuent, ce qui est cohérent avec la perte d'étain. Les précurseurs recuits sous atmosphère de Se ont des épaisseurs après recuit plus grandes que celles des précurseurs recuits sous atmosphère de (S+Se). Cela peut se traduire par le fait que l'atmosphère (S+Se) étant plus riche en S, l'incorporation du S sera davantage favorisée ; les atomes de S ayant des rayons atomiques plus petits que ceux du Se, cela entraine une diminution du volume de la maille, et par conséquent une épaisseur de couche CZTSSe après recuit plus fine qu'une couche de CZTSSe recuit sous atmosphère de Se.

La figure 4.1 montre les images MEB en coupes transverses des différents échantillons, ainsi que les cartographies par EDX des cations. La colonne A de la figure 4.1 représente les images MEB en coupes transverses des absorbeurs CZTSSe en fonction de l'atmosphère de recuit. Le recuit Se pur conduit à des épaisseurs de couche plus importantes que celles obtenues après le recuit (S+Se).

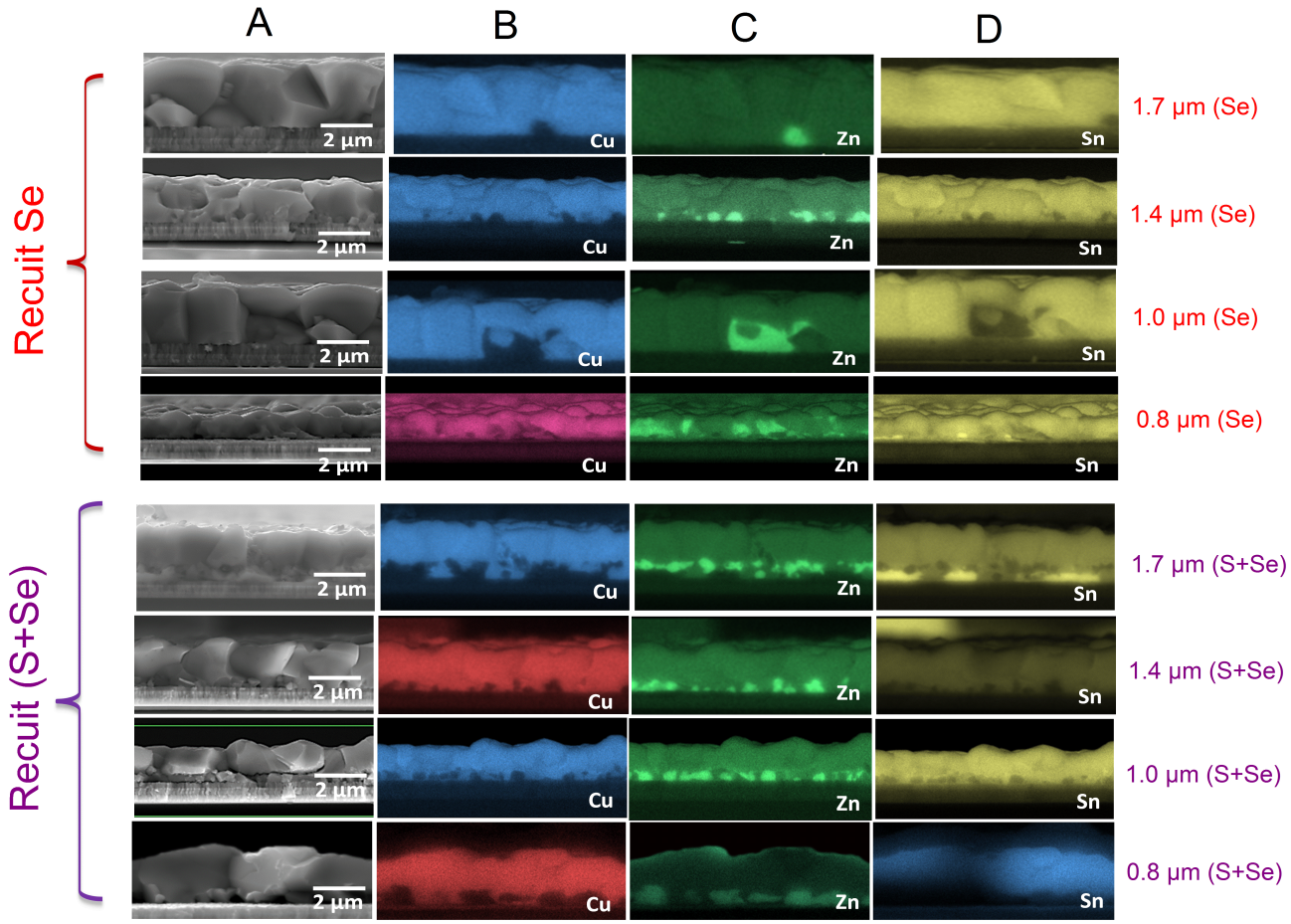


Figure 4.1 – Images MEB de coupes transverses des absorbeurs recuits sous atmosphère de Se pur et de (S+Se) (colonne A). Les cartographies par EDX des éléments Cu (B), Zn (C), Sn (D) sont représentées suivant le type d'atmosphère de recuit.

D'après ces images, les couches d'absorbeurs recuits sous Se présentent une morphologie dont les grains ont la taille de l'épaisseur de la couche. Par contre, les absorbeurs recuits sous (S+Se) présentent une morphologie bicouche ; des gros grains dans la partie supérieure de la couche et des petits grains dans la partie inférieure. En parallèle, la figure 4.1 présente également la cartographie en coupes transverses des mesures EDX des cations répartis dans la couche. Il est intéressant de noter que le Cu et le Sn sont réparties de manière homogène dans le volume de la couche lors du recuit Se (absence d'agrégats), tandis que la répartition du Zn présente localement des agrégats. Par rapport aux résultats du chapitre précédent (figure 3.15h), où les profils des cations (Cu et Sn) du précurseur d'épaisseur 0,8 µm sont homogènes dans le volume à la même température de sélénisation (600°C), l'épaisseur n'impacte que très peu le profil de composition de ces cations (Cu et Sn). Lorsque le recuit est de type (S+Se), seule la cartographie du Cu semble homogène quelque soit l'épaisseur.

L'étain et plus particulièrement le zinc encore ont tendance à ségréger au contact arrière au fur et à mesure que l'épaisseur de l'échantillon augmente.

L'ajout du S pendant le recuit affecte la croissance des grains et favorise la ségrégation au contact arrière de phases à base de Zn et de Sn pour des précurseurs épais, qui sont probablement des phases de Zn(S,Se) ou $Sn(S,Se)_x$(soit des binaires SnS(e), ZnS(e), soit des ternaires Zn(S,Se),$Sn(S,Se)_x$). La ségrégation de ces phases secondaires à l'interface avec le Mo a été thermodynamiquement étudiée par Scragg et al., où il démontre que la formation de $Mo(S,Se)_2$ a comme conséquence néfaste la décomposition de la phase kestérite en Zn(S,Se), $Sn(S,Se)_x$, et $Cu_{2-x}(S,Se)$ [75]. Cette ségrégation sera étudiée plus en détail par d'autres techniques de caractérisation dans les paragraphes suivants.

4.1.2 Analyse structurale des absorbeurs

Sur la figure 4.2 sont représentés les résultats obtenus de l'analyse par diffraction des rayons X sur chaque absorbeur, (a) pour les recuits pur Se et (b) pour les recuits (S+Se). Dans les deux cas, la DRX illuste les orientations (112), (220) et (312) correspondant à la solution solide CZTSSe. Les variations linéaires entre les paramètres de maille du CZTS (PDF# 26-0575) et du CZTSe (PDF#70-8930) permettent d'évaluer le taux de [S]/([S]+[Se]) inséré dans la maille de CZTSSe en utilisant la loi de Végard.

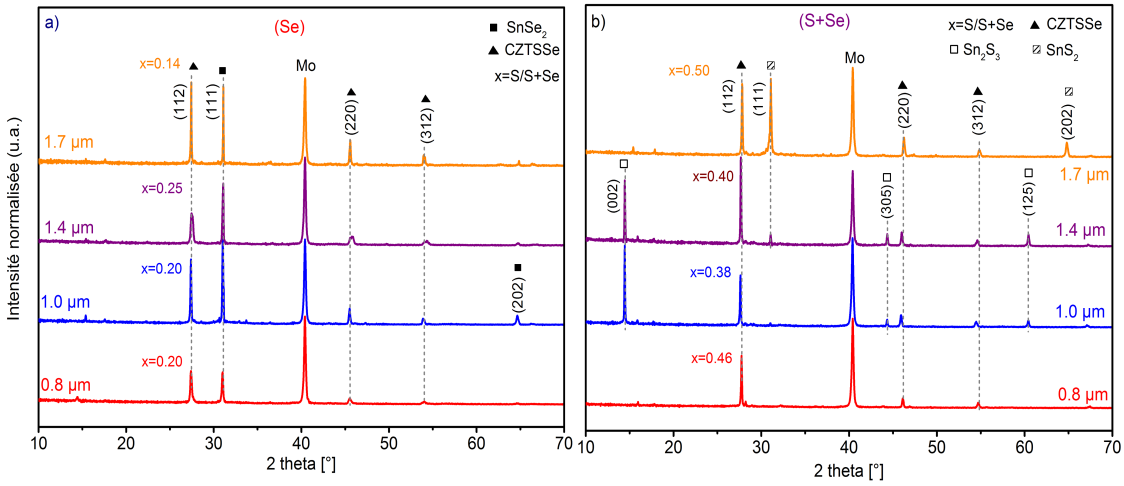


Figure 4.2 – Diagrammes de rayons X des différents précurseurs recuits sous les deux types d'atmosphère : (a) Se pur ; (b) (S+Se)

L'évolution du ratio [S]/([S]+[Se]) montre une variation aléatoire du S autour de 0,2 dans la phase de CZTSSe pour les absorbeurs recuits pur Se (figure 4.2a). Les films recuits sous atmsphère de Se présentent tous des phases de $SnSe_2$ (orientées suivant (111)) en plus de la phase CZTSSe .

Des différences apparaissent lorsque les précurseurs sont recuits sous atmosphère mixte (S+Se) (figure 4.2b). L'incorporation du S est plus importante dans la phase de CZTSSe comparé au recuit pur Se. En effet, les valeurs du ratio [S]/([S]+[Se]) varient en moyenne autour de 0,45 pour tous les échantillons. Les diffractogrammes revèlent aussi la présence de phases secondaires soufrées telles que SnS_2 (PDF#23-0677) pour le précurseur d'épaisseur 1,7 µm et Sn_2S_3 (PDF#14-0619) pour les précurseurs 1,0 et 1,4 µm d'épaisseur.

Il est intéressant de noter que l'impact de l'atmosphère du recuit affecte tant la composition de la couche que la nature des phases secondaires formées. La présence du S dans l'atmosphère de recuit (S+Se) ralentit l'insertion du Se dans la couche, comparé au recuit pur Se. La composition de la phase de CZTSSe enrichie en S et la formation des phases soufrées de Sn_2S_3 et de SnS_2attestent le fait que l'atmosphère de recuit est suffisamment saturée en S.

Le tableau 4.2 récapitule les épaisseurs de $Mo(S,Se)_2$ mesurées sur les images MEB des différents absorbeurs. Il est à noter que l'épaisseur de la couche de $Mo(S,Se)_2$ augmente de 140 nm à 380 nm avec l'épaisseur du précurseur pour les recuits sous atmosphère de Se. Ce résultat est un peu inattendu si l'on se refère aux travaux de Shin et al qui ont démontré que la formation de $MoSe_2$ est limitée par la diffusion du Se dans la couche de CZTSe [173]. Dans le cas des recuits sous atmosphère (S+Se), l'épaisseur de la couche de $Mo(S,Se)_2$ augmente entre 150 nm et 260 nm, puis reste constante. Sur le même tableau 4.2 a été reportée l'évolution de l'épaisseur de la couche de ZnS pour les absorbeurs recuits sous atmosphère (S+Se). L'épaisseur de la couche de ZnS augmente de 400 nm à 700 nm avec l'épaisseur du précurseur. Le ZnS se forme préférentiellement au contact arrière et freine la formation de $Mo(S,Se)_2$.

Table 4.2 – Tableau récapitulatif des épaisseurs de couches de $Mo(S,Se)_2$ formées en fonction de l'épaisseur et du type de recuit. Les épaisseurs des quasi-couches de ZnS et SnS déposées au back contact des échantillons (S+Se) sont aussi ajoutées.

Epaisseur du précurseur (µm)	Epaisseur $Mo(S,Se)_2$(nm) recuit (Se)	Epaisseur $Mo(S,Se)_2$(nm) recuit (S+Se)	Epaisseur quasi-couche (nm) ZnS recuit (S+Se)
0.8	140	150	400
1.0	250	260	470
1.4	350	270	470
1.7	380	260	700

Afin de voir la répartition des chalcogènes dans l'épaisseur de la couche, des analyses GIXRD à différents angles ($0.3° \leq \omega \leq 1.5°$) ont été effectuées à la fois à la surface des échantillons et également sur la surface arrière de la couche après lift-off. La figure

4.3 présente les réflexions (112) du CZTSSe zoomées (entre 26° et 29°) mesurées en faces avant et arrière pour les échantillons recuits sous atmosphère de Se (a, b) pur et mixte S+Se (c,d). Les diffractogrammes représentés correspondent à un incidence rasante de ω =0.5 °. Les recuits Se (figure 3.5a et b) donnent lieu à des couches de kestérites très riches en Se dans toute l'épaisseur. Les pics sont très décalés vers la position du pic principal de la phase CZTSe pure. En face avant, la valeur de x=[S]/([S]+[Se]) vaut≈0,2 quelque soit l'épaisseur des précurseurs tandis qu'en face arrière, elle varie de 0,2 pour le précurseur de 0,8 µm à 0,35 pour le précurseur de 1,7 µm. Les recuits mixtes (S+Se) entrainent la formation de couches de CZTSSe enrichies en S (figure 3.5c et d), les pics sont à mi-position entre les pics de la phase pure de CZTSe et ceux de CZTS. Le ratio x calculé en face avant et arrière est quasiment constant autour de 0,55 pour toutes les épaisseurs. Les valeurs de x calculées ici sont en accord avec les résultats précédents de la DRX.

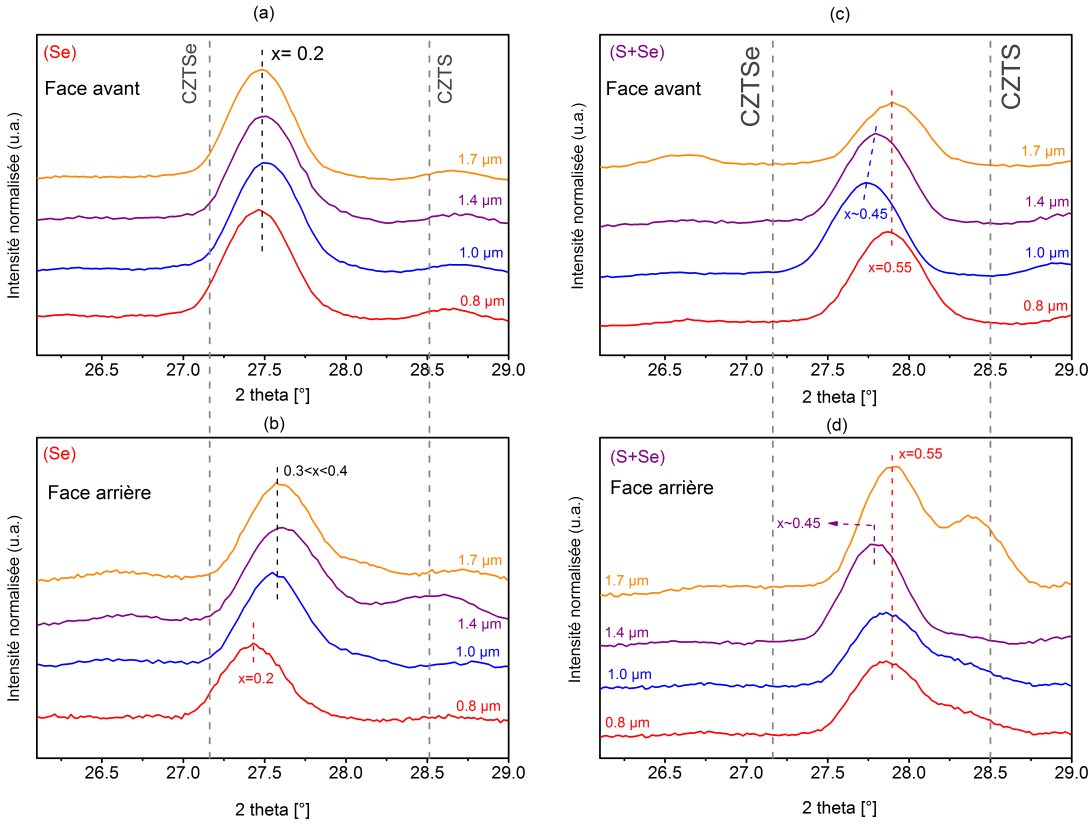


Figure 4.3 – Diffractogrammes en incidence rasante des absorbeurs recuits suivant le type d'atmosphère. Les mesures ont été faites sur les faces avant et arrière de chaque échantillon

Concernant l'effet de l'épaisseur sur la diffusion des chalcogènes, il est observé que le précurseur de 0,8 µm d'épaisseur ne possède pas de gradient de chalcogène dans toute l'épaisseur de la couche quelque soit l'atmosphère de recuit : le ratio S/(S+Se)

est de 0,2 (faces avant et arrière) pour le recuit pur Se et vaut 0,55 (faces avant et arrière) pour le recuit mixte (S+Se). Pour les échantillons d'épaisseurs supérieures recuits sous atmosphère pure Se, un léger gradient de Se se crée entre la surface et la face arrière. Ce gradient se reflète au travers des valeurs de x croissantes de la surface vers le contact arrière. Cet effet de gradient est très négligeable pour les recuits (S+Se), car les valeurs de x sont quasiment identiques pour une épaisseur donnée. De ce fait, le recuit (S+Se) permet une meilleure homogénéisation du taux de S/(S+Se) dans l'échantillon. Les diffractogrammes complets de la figure 4.3 sont présentés en annexe G.

La spectroscopie Raman a également été réalisée sur les surfaces avant et arrière des différents échantillons, avec plusieurs longueurs d'onde d'excitation (532 nm et 325 nm) [1]. Cette technique est très sensible aux variations du ratio [S]/([S]+[Se]) dans CZTSSe et est surtout complémentaire à la DRX pour détecter le ZnS. Les résultats de ces caractérisations sont illustrés dans la figure 3.4.

Dans les deux cas de recuits, les résultats des signatures Raman illustrent clairement le caractère bimodal de la phase CZTSSe précédemment décrit déjà dans la figure 3.20 du chapitre 3. Les spectres Raman des solutions solides CZTSSe correspondent à des pics dont les positions sont intermédiaires entre celles du CZTS (338 cm^{-1}) et du CZTSe (196 cm^{-1}) suivant le ratio [S]/([S]+[Se]).

Sur la figure 4.4a (zone verte), le pic le plus intense (en surface) est celui qui se rapproche du mode Raman d'une phase pure de CZTSe, ce qui correspond bien à une phase de CZTSSe riche en Se (~201 cm^{-1}). D'après les travaux de Khare et al [174], ce déplacement est observé pour une valeur de x = 0,25, ce qui n'est pas loin de la valeur x = 0,2 que nous obtenons par DRX. Cependant, en face arrière (figure 4.4b), la tendance change légèrement. Outre les pics à 207 cm^{-1} traduisant une phase kestérite riche en Se, les intensités des pics Raman (~328 cm^{-1}) correspondant à une phase CZTSSe riche en S augmentent progressivement avec l'épaisseur, d'où la mise en évidence d'un gradient de [S]/([S]+[Se]) dans la phase de CZTSSe qui est d'autant plus visible que l'échantillon est épais.

En ce qui concerne les spectres Raman des absorbeurs recuits sous atmosphère mixte (S+Se) représentés sur la figure 4.4c et d, le décalage du pic de faible fréquence (220 cm^{-1}) vers la droite indique une phase plus riche en S. De plus les intensités des pics des phases kestérites riches en Se ou en S sont comparables, que l'on regarde la face avant ou la face arrière. A l'aide d'un laser UV, les échantillons ont été analysés pour la détection de phases de ZnS. Dans le cas du recuit Se, aucun signal du spectre du ZnS n'a été collecté en surface pour la plupart des échantillons excepté sur la face arrière de l'échantillon d'épaisseur 1.4 µm. Pour le recuit Se, le ZnS est présent de manière locale et en faible quantité. Pour le recuit (S+Se), le ZnS est détecté systématiquement en face arrière de tous les échantillons. Les analyses Raman avec le laser UV confirment bien les observations par EDX.

1. Le laser 532 nm permet de détecter le déplacement [S]/([S]+[Se]) et le laser 325 nm permet de détecter les phases de ZnS

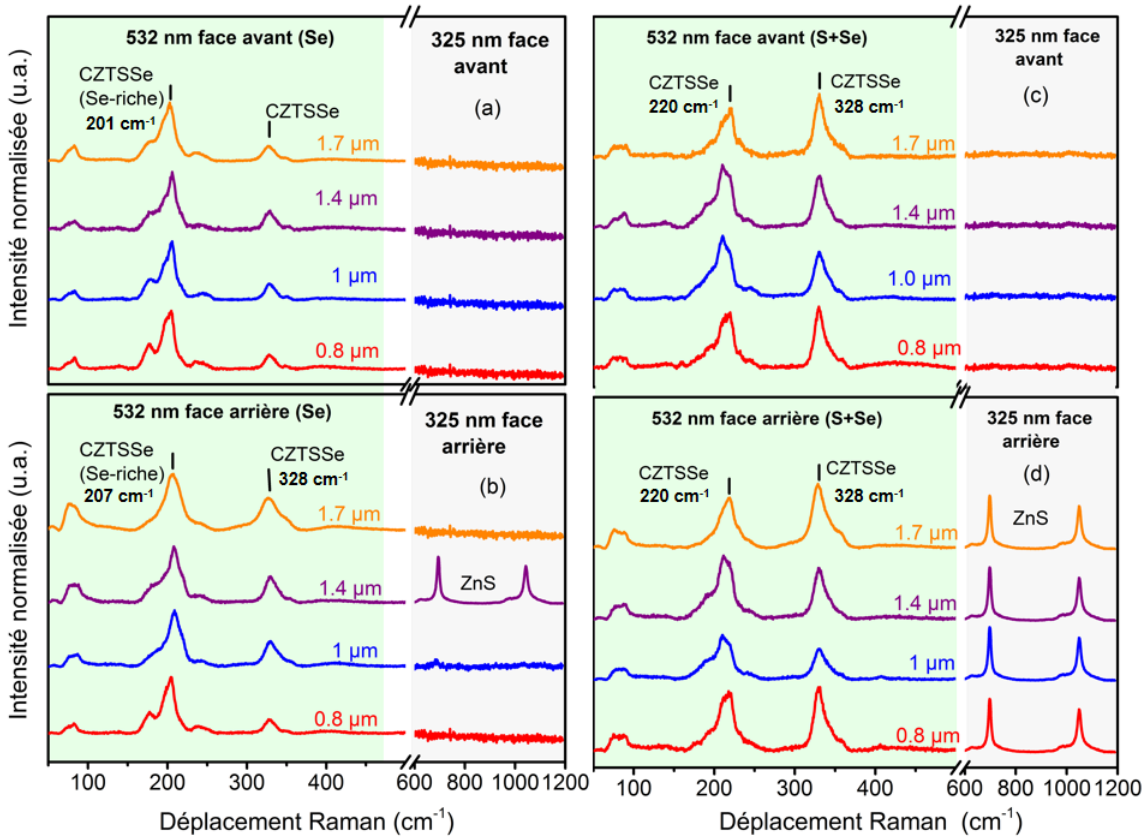


Figure 4.4 – Spectres Raman des absorbeurs de différentes épaisseurs mesurés avec un laser vert (532nm) et ultra violet (325nm). (a) et (b) correspondent au recuit pur Se et (c) et (d) correspondent au recuit mixte (S+Se).

En résumé, les résultats des analyses Raman confirment bien que le recuit pur Se induit un gradient des chalcogènes dans la phase de CZTSSe, alors que le recuit (S+Se) permet de limiter les pertes de S et donc d'homogénéiser sa concentration dans l'absorbeur. Cela corrobore les conclusions des analyses par GIXRD faites précédemment.

4.1.3 Impact de l'atmosphère de recuit et de l'épaisseur sur les propriétés des cellules solaires

Des cellules solaires ont été réalisées avec les échantillons précédents afin de comprendre l'influence à la fois de l'épaisseur du précurseur et l'atmosphère de recuit sur les propriétés optoélectroniques des cellules solaires.

4.1.3.1 Etude statistique du recuit (S+Se) sur les plaques d'échantillons

Nous nous intéressons premièrement à l'homogénéité des échantillons. Une cartographie de ces paramètres électriques sur des échantillons de différentes épaisseurs contenant chacun 36 cellules est représentée sur la figure 4.5. Les absorbeurs CZTSSe obtenus par le recuit pur (Se) des précurseurs présentent des J_{sc} pouvant atteindrent des valeurs de 32 mA.cm^{-2} pour le précurseur d'épaisseur 1.7 µm, et un V_{oc} maximal de 423 mV pour le précurseur de 0.8 µm. Cependant les performances globales des cellules sur les échantillons présentent des hétérogénéités. Toutefois, les meilleures performances sont obtenues pour les échantillons les plus minces. L'augmentation de l'épaisseur n'améliore pas le J_{sc}des cellules solaires.

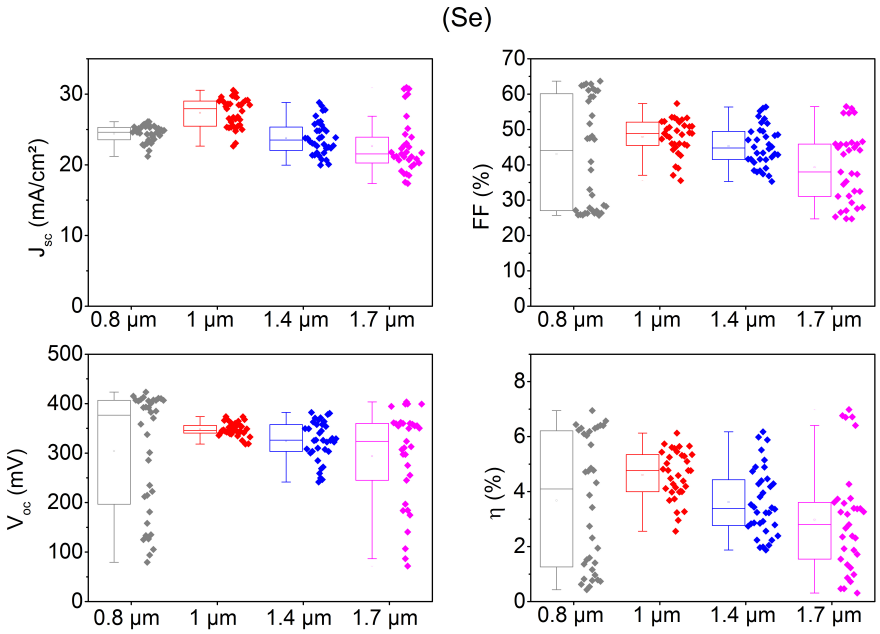


Figure 4.5 – Cartographie I-V d'un échantillon recuit sous atmosphère (Se) contenant 36 cellules de surface 0.1 cm^2.

De très fortes variations de V_{oc} et de FF sont systématiquement observées sur les échantillons 0.8 µm et 1.7 µm, et elles se reflètent sur les valeurs de rendements η. Il est possible que ces variations soient liées au type de recuit. Comme nous l'avons souligné en annexe G, le recuit (Se) d'un précurseur de 0.8 µm entrainait des zones avec de fortes agglomérations de $SnSe_2$ (au centre) alors que les bords qui étaient des zones proches des creusets en contenaient moins. Ceci a été associé à une atmosphère localement plus riche en Se.

Le recuit (S+Se) joue un rôle important pour l'homogénéisation des performances des cellules solaires (figure 4.6). En effet, l'ajout du S pendant le recuit améliore

l'uniformité latérale des propriétés électriques. Cette meilleure homogénéité serait à priori dûe à une meilleure diffusion du Se en présence d'une atmosphère de S. La figure 4.6 montre une cartographie de cellules d'un même échantillon recuit sous atmosphère (S+Se). Globalement, ce sont tous les paramètres électriques qui sont homogènes, les dispersions par rapport au recuit (Se) étant considérablement réduites. Toutefois, de même que dans le cas des échantillons recuits sous atmosphère de Se, les meilleures performances sont obtenues pour les absorbeurs les plus minces et sont dûes à un FF élevé. Le J_{sc} et V_{oc} en moyenne ne varient pas avec l'augmentation de l'épaisseur.

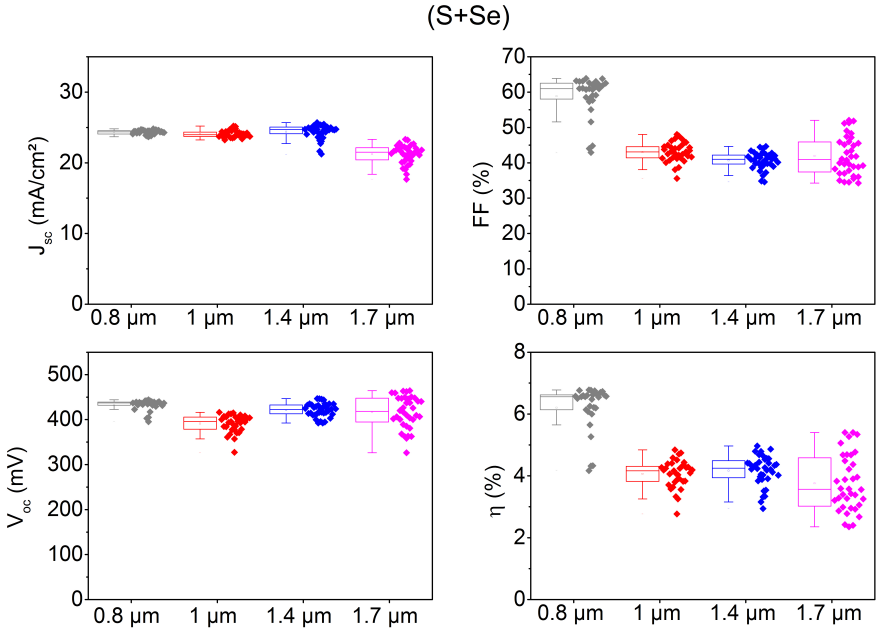


Figure 4.6 – Cartographie I-V d'un échantillon recuit sous atmosphère (S+Se) contenant 36 cellules de surface 0.1 cm^2.

4.1.3.2 Caractéristiques I-V des cellules

Les caractéristiques I-V des meilleures cellules solaires extraites des cartographies précédentes pour chaque épaisseur et suivant le type de recuit sont représentées sur la figure 4.7. Les paramètres électriques des cellules précédentes ainsi que les courants de saturation [2] sont récapitulés dans le tableau 4 .3.

2. Toutes les courbes à l'obscurité ont été fittées avec le modèle à 2 diodes pour extraire les courants J_{01} et J_{02}, ainsi que les résistances séries R_s et shunt R_{sh}. Il faut noter qu'il est important de s'assurer que les deux courants J_{01} et J_{02} fittent la courbe expériementale. Il arrivait dans notre cas que l'un des deux courants était extrêment faible (plus de 10 ordres de grandeur en

4.1.3.2.a Effet de l'atmosphère de recuit Globalement il en ressort que les cellules recuites sous atmosphère de (Se) ont de meilleurs J_{sc} que les cellules recuites sous atmosphère de (S+Se). Le recuit sous atmosphère de (S+Se) permet d'augmenter le V_{oc} des cellules comparées à celles qui proviennent du recuit Se. Cette augmentation de V_{oc} est plus prononcée pour les échantillons d'épaisseur $\geq$1.0 µm. Toutefois, cette augmentation de V_{oc} est aussi accompagnée d'une perte de FF et d'une plus grande perte de V_{oc} (tableau 4.3). En dautres termes, la perte de V_{oc} (E_g/q) -V_{oc})) augmente avec l'ajout du S. La présence de phases secondaires telles que ZnS et $SnS(e)_x$ présentes au contact arrière lors des recuits (S+Se) pourraient justifier cette baisse de performances. Fairbrother et al, ont démontré que l'accumulation des phases de Zn(S,Se) au contact arrière affectaient majoritairement le V_{oc}, tandis que leur présence en surface affectaient le J_{sc} [175]. Grâce à des caractérisations avancées (J_{sc}-V_{oc}) des cellules solaires CZTSSe sur des absorbeurs avec différents taux de S (et donc différentes énergies de bande interdite), Tai et al. ont démontré que l'augmentation du ratio [S]/([S]+[Se]) favorise la formation des phases secondaires de Zn(S,Se) et $Sn(S,Se)_2$ [176]. Ces phases secondaires rendent la nature du contact CZTSSe/Mo non ohmique, et contribue de manière significative à l'augmentation des résistances séries et donc à la perte de FF. Par ailleurs, les diagrammes de rayons X complets présentés en annexe H revèlent la présence de phases secondaires de SnS, SnSe en surface et en face arrière, quelque soit l'épaisseur et l'atmosphère de recuit. Comme ces phases ont des énergies de bande interdite comprises entre 0.9 et 1 eV, elles peuvent également introduire des niveaux d'énergie dans la bande interdite du CZTSSe et diminuer le V_{oc}.

Une autre aspect intéressant visible sur les courbes I-V sous illumination est un photocourant qui varie avec la tension, surtout pour les cellules recuits sous atmosphère (S+Se). Ce phénomène peut être dû soit à de fortes résistances shunt, soit à une fonction de collecte [3] des porteurs qui dépend du voltage. Les courbes I-V des cellules ci-dessous mesurées à l'obscurité nous permettent de dissocier les effets de résistance shunt avec les effets de photocourant dépendants du voltage.

dessous parfois) et donc ne fittait avec la courbe J(V). En d'autres termes, ces courants ne sont pas représentatifs des mécanismes de recombinaison dominants. Dans de tels cas, ces valeurs de courants n'ont pas été reportées, car cela n'aurait aucun sens physique.

3. La fonction de collecte se définit comme étant la probabilté pour qu'un photo-porteur généré soit collecté au niveau des contacts et ainsi contribuer au photocourant.

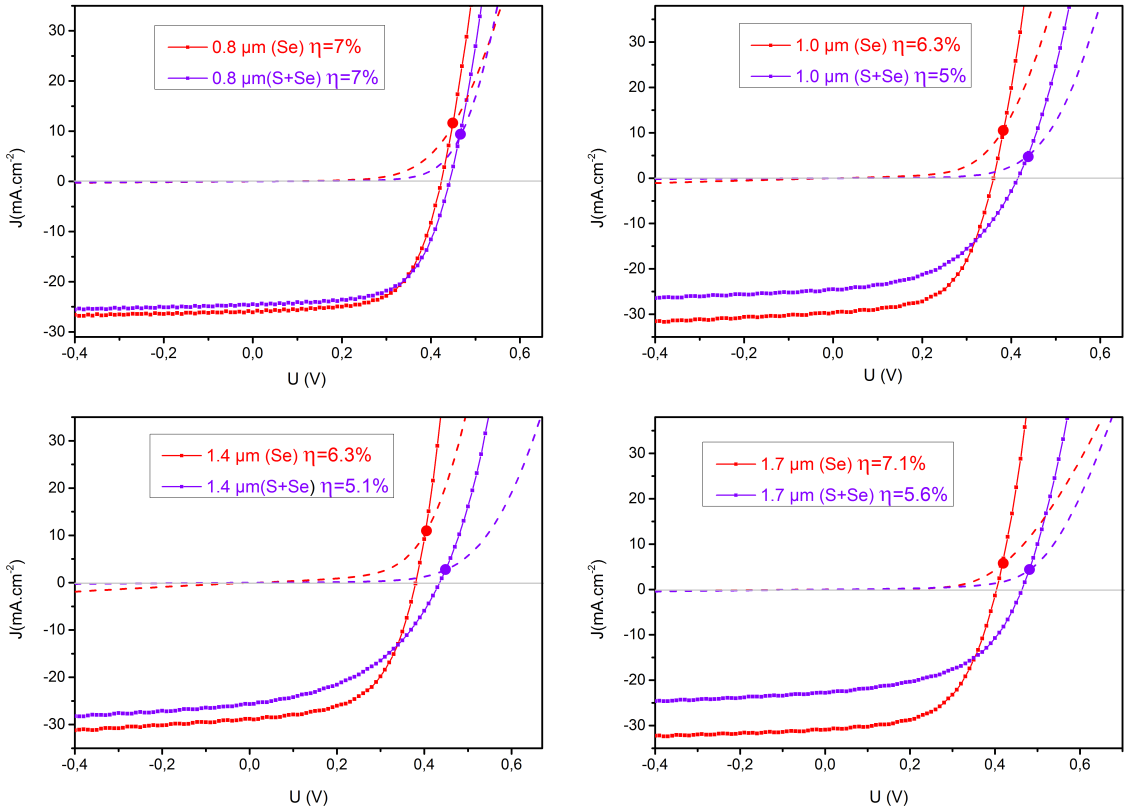


Figure 4.7 – Caractéristiques I-V (sous illumination et à l'obscurité) des cellules solaires provenant de précurseurs de différentes épaisseurs et ayant subi les recuits Se et (S+Se)

En effet, si la cellule souffre de problèmes liés à des résistances shunt (quelques centaines d'Ohms par exemple), alors les courbes à l'obscurité et à la lumière présentent toutes les deux une pente oblique à U=0 V. Si la courbe à l'obscurité est parfaitement horizonte à U=0V et que seule la courbe sous illumination affiche une pente oblique à U=0 V, alors le problème peut être lié à la fonction de collecte. Dans tous les cas, les faibles résistances shunt et la fonction de collecte dépendante de la tension affectent tous les deux le FF. Sur la figure 4.7 ce sont les cellules (S+Se) qui soufrent le plus d'une collecte qui est fonction de la tension, et donc d'un mauvais FF.

Le recuit (S+Se) conduit à une concentration de charges des porteurs majoritaires p plus grande par rapport au recuit (Se) (tableau 4.3). L'augmentation du dopage et de la perte de V_{oc} avec la concentration de S a été reportée dans la littérature [177, 178, 179]. En réalisant des études expérimentales de spectroscopie d'admittance, Duan et al. ont observé que les absorbeurs CZTSSe riches en S avaient une concentration de défauts dans le bulk plus élevée, laquelle induit de fortes vitesses de recombination et un déficit de V_{oc} plus élevé [177] . Cependant les cellules enrichies en S (dont les épaisseurs $\geq$1 µm) présentent quasiment toutes des courants de

saturation (1 ordre de grandeur en dessous) plus faibles que les cellules (Se). Pour ces dernières, les recombinaisons sont majorirairement dominantes dans la zone de charge d'espace ($J_{02} >> J_{01}$). L'ajout du S pendant le recuit a donc un effet bénéfique puisqu'il permet aussi de passiver les défauts dans la zone de déplétion en améliorant l'incorporation homogènes des chalcogènes [180]. Ce qui justifierait le gain de V_{oc} par rapport aux cellules (Se) à épaisseur égale.

L'analyse des courbes I-V à l'obscurité revèle aussi que toutes les cellules subissent le phénomène de cross-over entre les courbes à la lumière et à l'obscurité (cercles pleins sur la figure) et dont l'observation est fréquemment signalée sur les cellules solaires à base de kestérite [177]. Force est de constater ici que le cross-over observé pour les cellules (S+Se) apparait systématiquement à des voltages plus élévés que celui observé pour les cellules (Se). D'après la littérature, le cross-over peut être causé par la présence d'une barrière aux électrons à l'interface CdS/CZTSSe [181]ou au contact arrière [46]. Dans le cas de nos cellules, outre la couche épaisse de $Mo(S,Se)_2$, la présence importante de phases secondaires (ZnS, SnS(e)) au contact arrière des absorbeurs (S+Se) pourrait expliquer l'apparition du cross-over comme conséquence d'une barrière aux transports des trous (figure 3.3). Le cross-over apparait systématiquement à des courants plus faibles pour les absorbeurs (S+Se) que pour les absorbeurs (Se), preuve que la hauteur de barrière est plus importante pour les cellules (S+Se). Une tendance similaire a été mise en évidence par Gunawan et al. pour les cellules CZTSSe avec différents ratios [S]/([S]+[Se]) [182, 59]. Plus le ratio [S]/([S]+[Se]) est élevé, plus le cross-over apparait à des courants plus bas ; ce qui signifie en d'autres termes une plus grande hauteur de barrière.

4.1.3.2.b Effet de l'épaisseur du précurseur

Le FF diminue fortement lorsque l'épaisseur augmente. Il n'y a pas de tendance en ce qui concerne les variations de V_{oc} avec l'épaisseur. L'effet de l'épaisseur sur les résistances séries est difficile à déterminer pour les cellules recuites sous atmosphère de (Se). En effet, il serait attendu de voir une résistance série croissante avec l'épaisseur, du fait de l'épaisseur des couches de $Mo(S,Se)_2$ qui croit avec l'épaisseur comme le montre le tableau 4.2. Or ce n'est pas le cas, sauf pour l'échantillon d'épaisseur 1.7 µm. Cependant, l'effet de l'épaisseur sur les résistances séries est clairement visible pour les cellules (S+Se) . Elles augmentent avec l'épaisseur. Ce résultat est tout à fait cohérent avec la présence des phases résistives de ZnS au contact arrière (figure 4.3). Lorsqu'elles sont présentes au contact arrière en grande quantité, elles augmentent les résistances séries [105]. Pour les cellules (Se), le J_{sc} augmente avec l'épaisseur du précurseur, mais il reste relativement constant pour les cellules recuit (S+Se). Les mesures de rendement quantiques ont été effectuées pour comprendre pourquoi les cellules (S+Se) saturent à une certaine valeur de J_{sc}.

Table 4.3 – Paramètres électriques des cellules solaires de la figure 4.7. Le calcul des résistances a été réalisé avec les courbes à l'obscurité ajustées avec les modèles à 2 diodes . Les mesures de C-V ont été réalisées pour une fréquence de 100 KHz. Les calculs de E_g sont obtenus à partir de la dérivée 1ère du rendement quantique interne (IQE) présenté au paragraphe suivant . Les valeurs de ratio [S]/([S]+[Se]) sont celles obtenues à partir des diagrammes de rayons X en configuration Bragg-Brentano (figure 4.2).

Cellules	S/S+Se	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA.cm^{-2})	FF (%)	η (%)	J_{01} (mA.cm^{-2})	J_{02} (mA.cm^{-2})	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{sh} x 10^4 ($\Omega.cm^2$)	N_a x 10^{16} (cm^{-3})	E_g (eV)	(E_g/q)-V_{oc} (mV)
0.8 µm (Se)	0.20	423	25	64	7	$3.5.10^{-6}$	-	4.2	1.6	0.2	1.11	687
1.0 µm (Se)	0.20	374	30.5	57	6.3	-	$6.\ 10^{-3}$	1.3	0.05	0.5	1.05	676
1.4 µm (Se)	0.25	382	29.4	56.4	6.3	-	$4.3.10^{-3}$	1.1	0.03	0.25	1.09	708
1.7 µm (Se)	0.14	404	31.6	56.5	7.1	7.10^{-7}	1.10^{-3}	5	1.7	0.4	1.09	686
0.8 µm (S+Se)	0.46	442	24.5	63	7	9.10^{-8}	5.10^{-4}	1.2	2	2	1.24	798
1.0 µm (S+Se)	0.38	415	25	47.6	5	-	1.10^{-3}	1.3	4	1.5	1.24	825
1.4 µm (S+Se)	0.4	435	26.2	44.4	5.1	-	$4.3.10^{-4}$	2.1	2	1.3	1.24	805
1.7 µm (S+Se)	0.5	463	23.3	51.2	5.6	-	$4.5.10^{-4}$	2.4	1	2	1.24	777

4.1.3.3 Rendement quantique des cellules

La figure 4.6 présente les rendements quantiques internes (en anglais IQE, internal quantum efficiency) des cellules (Se) et (S+Se). Toutes les courbes d'IQE ont en commun les caractéristiques suivantes : en dessous de 350 nm, l'IQE est nulle du fait de l'absorption des photons dans la fenêtre avant ZnO :Al (énergie de bande interdite ≈3.5 eV). L'épaulement visible autour de 450 nm est dû à la couche de CdS (énergie de bande intedite ≈2.4 eV). Enfin, la diminution de l'IQE aux longueurs d'onde ≥1000 nm est dû à la non absorption des infra-rouge dans la matière.

La figure 4.8a (recuit Se) illustre l'effet de l'épaisseur qui améliore la collecte des porteurs entre 600 nm et 1100 nm, le maximum d'IQE à 95% étant obtenu à 600 nm : cela s'explique par le fait que le nombre de photons absorbés croit avec l'épaisseur du matériau, et donc aussi la probabilité d'en collecter un nombre plus grand croit aussi. Ces observations corroborent l'augmentation du J_{sc} observée précédemment sur la figure 3.7. En outre, le gap de l'absorbeur varie très peu entre 1.0 µm d'épaisseur (1.05 eV) et 1.7 µm d'épaisseur (1.09 eV).

Pour les cellules (S+Se), l'épaisseur a un effet moins significatif sur la collecte (figure 4.6b) : l'absorption aux hautes longueurs augmente légèrement entre 700 et 900 nm avec l'augmentation de l'épaisseur.

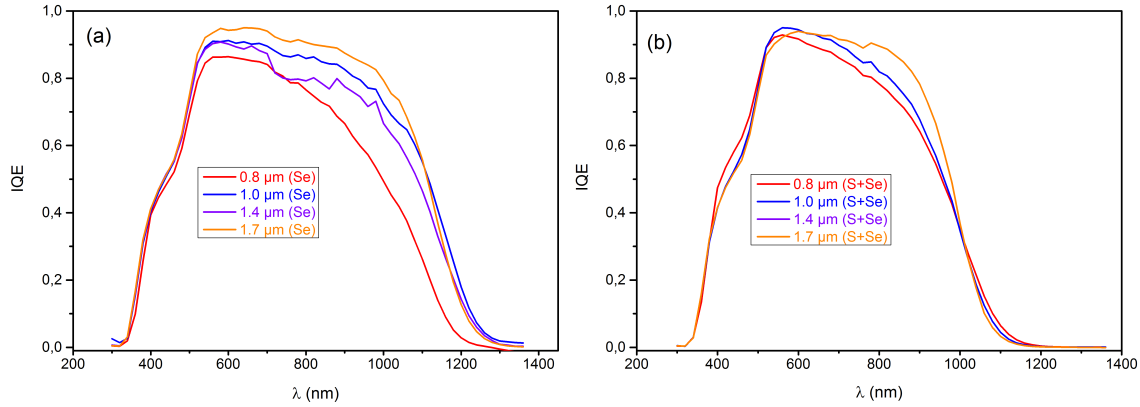


Figure 4.8 – Rendements quantiques internes des cellules en fonction de l'épaisseur et de l'atmosphère de recuit ; (a) recuit (Se) et (b) recuit (S+Se). La courbe à 1,4µm (S+Se) est confondue avec celle à 1,0 µm(S+Se)

Une attention particulière doit être portée sur le rendement quantique des cellules solaires recuites sous atmosphère de (S+Se) : en effet, d'après la figure 4.6b, l'absorption des photons ne varie quasiment pas quand l'épaisseur du précurseur double de 0.8 µm à 1.7 µm. De même, les valeurs de J_{sc} sont comprises entre 23 et 26 $mA.cm^{-2}$ (table 4.3). Ces résultats suggèrent que dans le cas des cellules (S+Se), il existe une épaisseur effective maximale de couche de CZTSSe active qui contribue au photocourant. Pour avoir une idée simple et rapide de cette épaisseur effective, l'on

soustrait à l'épaisseur totale de la couche de l'absorbeur le plus fin, l'épaisseur de la quasi-couche de ZnS, soit le calcul (1-0.4) µm qui fait 600 nm. Ces 600 nm représentent l'épaisseur maximale effective de CZTSSe contribuant au photocourant. On peut considerer qu'au-delà de 600 nm pour les cellules (S+Se), les porteurs générés sont recombinés et ne sont pas collectés aux contacts.

4.1.4 Conclusion partielle

En résumé l'effet de l'épaisseur du précurseur et de l'atmosphère de recuit a été étudié sur les performances des cellules solaires à base de CZTSSe. De manière globale, l'augmentation de l'épaisseur du précurseur peut certes améliorer le J_{sc} (cas du recuit Se), et le V_{oc} (cas du recuit S+Se), mais elle engendre aussi la présence abondantes de phases secondaires qui affectent fortement le FF des cellules. Le recuit sous atmosphère de Se pur induit la ségrégation de phases de Zn(S,Se) dans le bulk et des gradients de S/(S+Se) dans la phase de CZTSSe. le recuit (S+Se) améliore la diffusion du Se dans toute l'épaisseur de la couche, améliore également l'homogénéité latérale des asorbeurs , ce qui se reflète sur les paramètres électriques. Par contre, le recuit (S+Se) entraine la formation de phases de ZnS et SnS au contact arrière, ce qui affecte la qualité du contact entre l'absorbeur et le Mo.

Fait intéréssant, l'ajout de S durant le recuit favorise l'incorporation homogène du S dans toute l'épaisseur de la couche, ce qui entraine parallèlement la ségrégation de phases secondaires riches en S.

4.1.5 Traitements chimiques de surface

La présence de phases secondaires locales est néfaste pour les performances des cellules et est partiellement responsable de la perte de V_{oc}. L'impact de ces phases dépend de leur nature et de leur position dans l'absorbeur. Par exemple Kanevce et al. ont montré que les phases secondaires contribuent fortement à la perte de V_{oc} lorsqu'elles sont situées à l'interface absorbeur/CdS [183]. Elles peuvent être supprimées par des traitements chimiques de surface dont l'idée repose sur une attaque sélective d'une phase ciblée. Les détails de la démarche suivie sont présentés au chapitre 2. Dans cette partie, nous réalisons une étude comparative de quelques traitements chimiques proposés dans la littérature sur nos cellules à base de CZTSe dans un premier temps et sur des absorbeurs CZTSSe ensuite.

4.1.5.1 Traitements de surface sur les absorbeurs CZTSe

Les absorbeurs CZTSe utilisés dans cette étude proviennent de la sélénisation des précurseurs métalliques (chapitre3, section 2.3). Les solutions de décapage utilisées sont rappelées dans le tableau 4.4. Le traitement à base de KCN est le traitement de référence, car il est systématiquement appliqué lors de la fabrication des cellules.

Table 4.4 – Tableau récapitulatif des différents traitements chimiques

Echantillons	A	B	C	D
Traitement appliqué	KCN à 1M.l^{-1}	KCN à M.l^{-1}, {(0,01M $KMnO_4$+1M H_2SO_4), 1M Na_2S}	KCN à M.l^{-1}, $(NH_4)_2S$ à 20 %	KCN à M.l^{-1},{(0,01M $KMnO_4$+1M H_2SO_4), 1M Na_2S} , $(NH_4)_2S$ à 20 %
Phases supprimées	Cu_xSe	Cu_xSe, ZnSe	Cu_xSe, SnSe	Cu_xSe, ZnSe, SnSe

Les absorbeurs ont une dimension 3x3 cm^2 et contiennent 35 cellules chacun de surface 0.1 cm^2. Les résultats de ces traitements de surface sur les performances des cellules sont présentés à la figure 4.9.

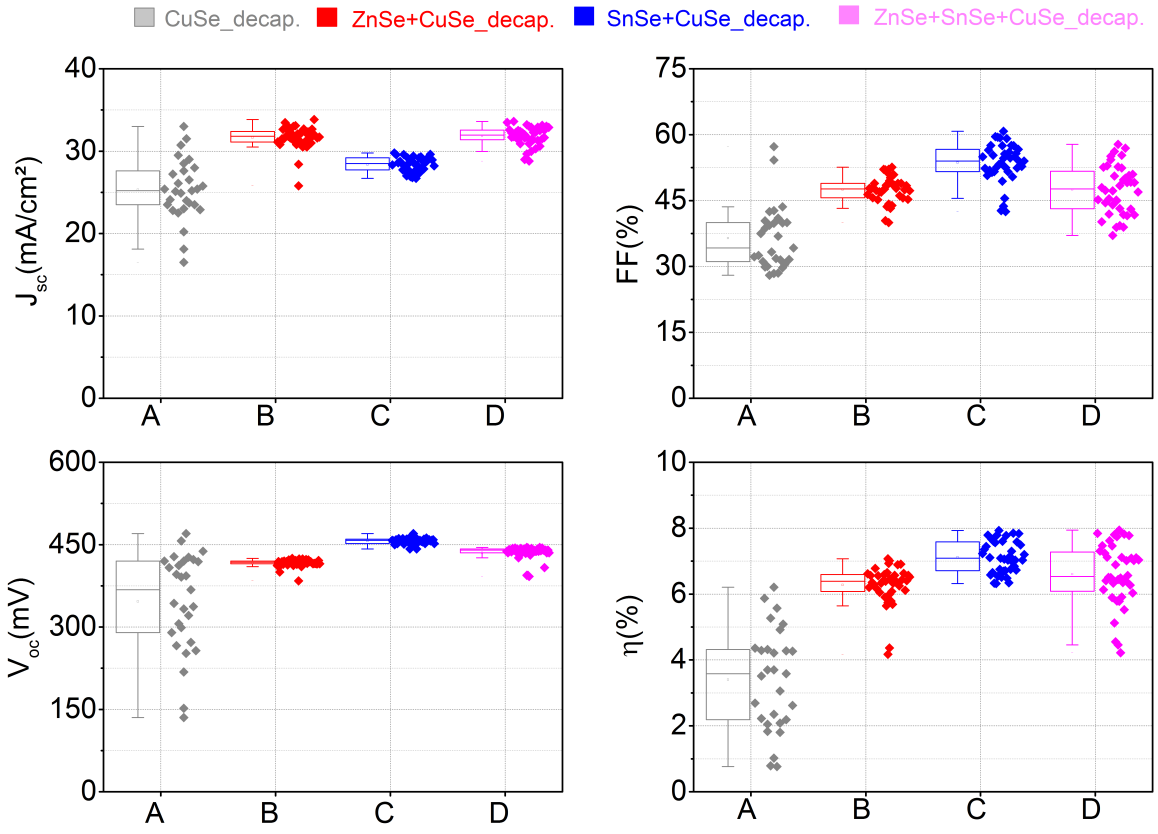


Figure 4.9 – Cartographie I-V d'absorbeurs ayant subi les différents traitements chimiques avant le dépôt de CdS. Les données sont collectées sur un ensemble de 35 cellules de surface 0,1 cm^2.

L'échantillon A qui a uniquement subi le traitement KCN présente des paramètres électriques dont les valeurs sont très hétérogènes, plus particulièrement les valeurs du V_{oc}. Si l'on fait précéder le traitement de KCN par le traitement à base d'acide sulfurique permettant d'éliminer les phases de ZnSe, les performances des cellules

(échantillon B) s'améliorent et la dispersion de tous les paramètres électriques diminue. Le V_{oc} est le paramètre le plus impacté car les valeurs sont très homogènes sur tout l'échantillon ($\approx$ 420mV). Grâce au décapage des phases de ZnSe, les cellules gagnent en moyenne plus de 6 $mA.cm^{-2}$ sur le J_{sc} et cette amélioration se reflète sur le FF et le rendement. Ces observations sont en accord avec les travaux de Wätjen et al. où ils observent que le ZnSe a pour effet de bloquer le courant et donc de réduire le photocourant [184]. Si le traitement de KCN est précédé par le traitement $(NH_4)_2S$ (échantillon C), des effets similaires au traitement précédent sont observés, notamment une dispersion plus faible des paramètres électriques. Le décapage des phases de $SnSe_x$ a pour conséquence directe l'augmentation du V_{oc} et du FF. Nous avons auparavant démontré ce résultat en établissant de manière phénoménologique la relation entre la densité de phases de $SnSe_2$ et les paramètres de V_{oc} et FF [69] . Les cellules gagnent en moyenne plus de 100 mV grâce au décapage des phases de $SnSe_x$ contre seulement 50 mV grâce au décapage des phases de ZnSe. La combinaison de ces trois traitements conduit à une amélioration de tous les paramètres électriques bien que le FF demeure le paramètre le plus dispersif. Sur la figure 4.10, les courbes d'EQE des meilleures cellules des échantillons A, B, C et D montrent clairement l'impact de chaque traitement sur la collecte des porteurs.

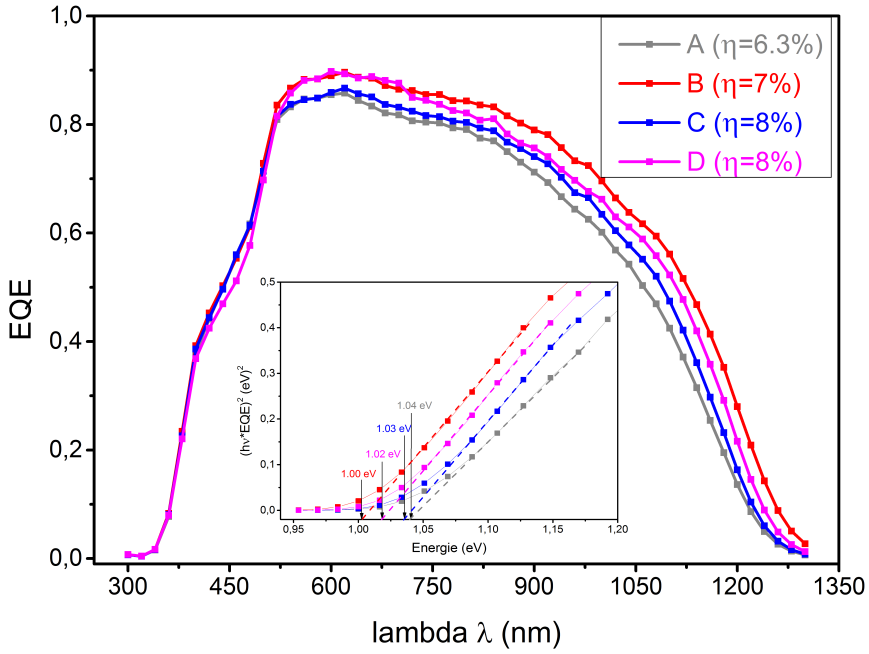


Figure 4.10 – Comparaison des EQE des meilleures cellules des échantillons A, B, C et D ayant subi les différents traitements.

L'élimination des phases de ZnSe améliore considérablement la collecte des porteurs entre 600 nm et 1200 nm et diminue le gap de l'absorbeur à la jonction. En effet la présence de ZnSe à la jonction (Eg ~2.7 eV) peuvent jouer un rôle de barrière au

photocourant. Par ailleurs, le traitement au $(NH_4)_2S$ n'influe quasiment pas sur la collecte des porteurs.

Le tableau 4.5 résume les valeurs des paramètres électriques de deux cellules provenant d'avant (échantillon A) et après (échantillon D) les trois traitements combinés. Le décapage combiné des phases de Cu_xSe, ZnSe, $SnSe_x$, affecte majoritairement le photocourant, avec une augmentation de plus de 30% par rapport à sa valeur initiale. Cette amélioration se reflète dans la résistance série qui chute de plus de 40%.

Cellules	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA.cm^{-2})	FF(%)	η(%)	$R_s(\Omega.cm^2)$	$R_{sh}(\Omega.cm^2)$	J_0 (A.cm^{-2})
A	470	23	57.3	6.3	7.5	$1.2.10^4$	2.10^{-7}
D	440	31	58	8.0	4.2	2.10^4	$5.6.10^{-7}$

Table 4.5 – Récapitulatif des paramètres électriques de deux cellules, l'une au décapage KCN (A) et l'autre ayant subi tous les décapages (D). Dans les deux cas, le facteur d'idéalité n=1.

En outre, des caractérisations plus approfondies ont été effectuées sur les cellules A,B, C et D. La figure 4.11 présente les mesures de capacité en tension à température ambiante pour calculer le dopage des absorbeurs en fonction des différents traitements.

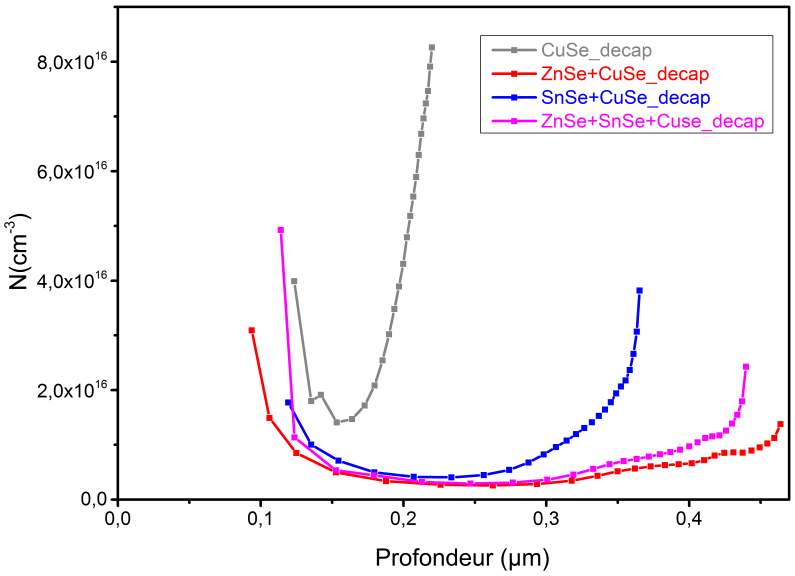


Figure 4.11 – Profils de dopage des absorbeurs obtenus par analyse des mesures C-V

L'absorbeur qui n'a subi que le décapage KCN présente un taux de dopage moyen autour de $1.3.10^{16}$cm^{-3} tandis que ceux qui ont subi en plus les décapages des phases

secondaires ont un dopage moyen d'un ordre de grandeur plus bas soit autour de 10^{15}cm^{-3}. Pour ces derniers, un dopage plus faible entraine une augmentation de la largeur de la zone de charge d'espace et cela peut induire une meilleure collecte des porteurs et donc un meilleur photocourant. Ce qui est en accord avec les gains en EQE observés sur la figure 3.13 dans l'intervalle 500 nm-1100 nm pour les échantillons ayant subi les différents traitements par rapport à celui uniquement décapé au KCN.

4.1.5.2 Traitements de surface sur les absorbeurs CZTSSe

Des absorbeurs de CZTSSe préparés à partir de précurseurs Cu-Zn-Sn-S ont également subi les mêmes traitements de surface précédents. Les résultats sont présentés sur la figure 4.12. Il est clairement visible que les échantillons A,B,C et D sont fortement hétérogènes ; en d'autres termes, les traitements de surface n'améliorent pas l'hétérogénéité des échantillons. Le FF quant-à lui se dégrade avec les décapages.

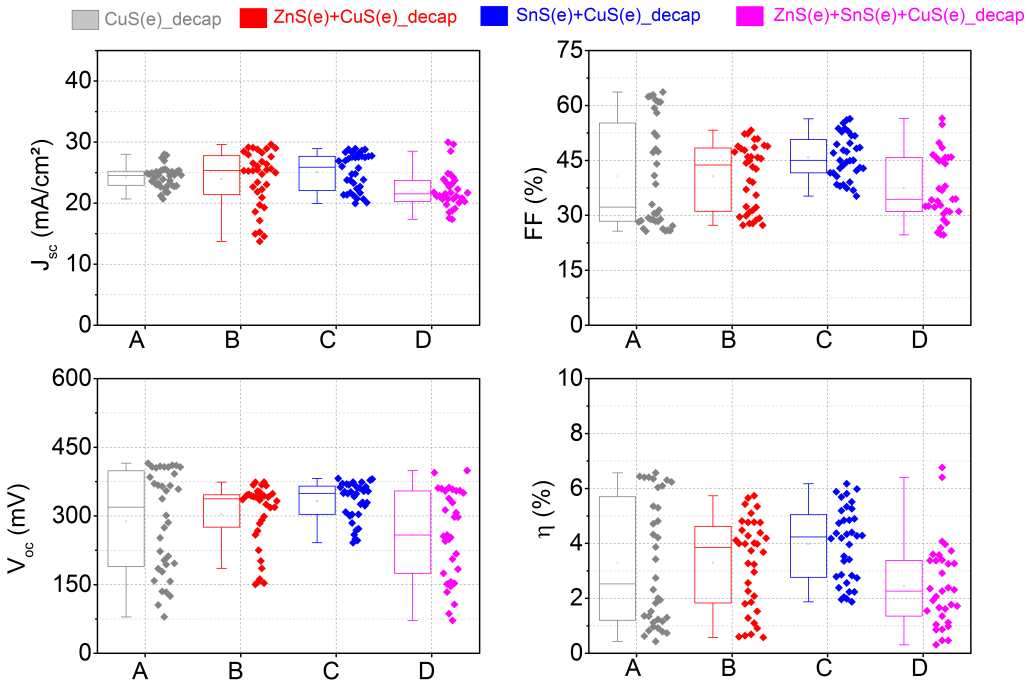


Figure 4.12 – Cartographie I-V d'absorbeurs ayant subi les différents traitements chimiques avant le dépôt de CdS. Les données sont collectées sur un ensemble de 36 cellules de surface 0.1 cm^2.

Ces observations suggèrent que les modifications de surface induites par le S présent dans les absorbeurs , modifient également leurs réactivités vis-à-vis des solutions de décapage. Il en résulte que la qualité de la jonction n'est pas améliorée. Il serait intéressant de travailler à développer des solutions chimiques qui soient plus adaptées pour les matériaux kestérites CZTSSe.

4.2 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié trois stratégies d'amélioration des performances des cellules solaires à base de CZTSSe à savoir : l'augmentation de l'épaisseur du précurseur , l'ajout du S dans l'atmosphère de recuit et les traitements chimiques de surface. Les influences de ces trois stratégies ont pu être clairement décelées. L'augmentation de l'épaisseur de l'absorbeur améliore le J_{sc} des cellules, mais les rendements diminuent du fait de la perte de FF. Cette baisse du FF a été correlée à la présence de phases secondaires de $SnSe_x$ à la surface et de ZnS dans le bulk et au contact arrière. Lorsque les absorbeurs étaient recuits sous atmosphère mixte (S+Se), d'une part la diffusion du Se de manière homogène dans la couche est d'une part améliorée, et d'autre part l'épaisseur de la couche de $MoSe_2$ est réduite comparée à celle obtenue sous recuit pur Se. Toutefois, le S a tendance à favoriser la formation de phases soufrées de ZnS et SnS au contact arrière. Il a été constaté qu'il est avantageux d'avoir des précurseurs fins qui permettent de synthétiser des cellules performantes tout en limitant la formation des phases secondaires.

Des traitements chimiques de surface ont été appliqués dans l'optique d'améliorer les rendements de nos cellules. Les formulations de bain qui sont adaptées pour les absorbeurs CZTSe ont permi l'amélioration des rendements des cellules solaires jusqu'à 8% . Toutefois, ces formulations n'ont pas été efficaces pour les absorbeurs CZTSSe, ce qui laisse penser que les phases secondaires dans le cas des recuits mixtes (S+Se) sont de natures différentes (contiennent du S).

5 Contacts arrière à d'oxydes transparents conducteurs

5.1 Bref état de l'art et motivation

Dans la plupart des travaux effectués sur les cellules solaires à base de CZTSSe, l'empilement de la structure de la cellule découle directement de celle des absorbeurs CIGSe, soit : verre/Mo/CIGSe/CdS/ZnO dans laquelle, le CZTSSe remplace le CIGSe. Le Mo est donc systématiquement utilisé comme contact arrière pour le CZTSSe. Cette configuration est appelée en anglais "substrate configuration", où le dépôt de l'absorbeur se fait sur le contact arrière, soit verre/Mo/CZTSSe/CdS/ZnO (figure 5.1a) [1]. Cependant, la vulnérabilité du CZTSSe à se décomposer (équation 5.1) au contact arrière de Mo pendant sa croissance conduit inévitablement à trouver des solutions pour palier à cette problématique [75] .

$$Cu_2ZnSn(S,Se)_4(s)+Mo(s) \rightarrow Cu_2(S,Se)(s)+2Zn(S,Se)(s)+2Sn(S,Se)(g)+Mo(S,Se)_2 \quad (5.1)$$

C'est dans cette optique que des recherches ont été réalisées par plusieurs scientifiques pour réduire cette décomposition : Lopez-Marino et al ont constaté qu'une fine couche de ZnO de quelques nanomètres déposée sur le Mo inhibait la dégradation du CZTSe et améliorait la qualité de l'interface absorbeur/contact arrière [185]. Cui et al, ont également réussi à réduire l'épaisseur de MoS_2 en intercalant une fine couche d'argent (~ 20 nm) entre CZTS et Mo [186]. Pour les procédés de synthèse sol-gel, Zhou et al ont noté une amélioration du J_{sc} après insetion d'une fine couche de carbone entre le CZTS et Mo [78]. D'autres contacts arrières ont été substitués au Mo par Oueslati et al, tels que le TiN, TiW, Al, Cr pour stopper cette décomposition ; le TiN a été trouvé comme étant un candidat intéressant pour le Mo [187]. Par ailleurs, bien que les simulations numériques de Patel et al montrent que des matériaux tels que l'or, le palladium ou le platine donneraient de meilleurs rendements que le Mo, les études expérimentales conduisent plutôt à des résultats satisfaisants avec le Mo [188] [56].

D'autres configurations dites « superstrates » où le dépôt de l'absorbeur se fait sur la fenêtre avant, soit verre/ ZnO/CZTSSe/CdS/contact arrière (figure 5.1b) , suscitent

1. Dans cette partie, ZnO renvoit à l'empilement i-ZnO/ZnO :Al

progressivement un intérêt auprès de la communauté scientifique, car elles ouvrent des perspectives à d'autres applications potentielles telles que les dispositifs tandem, les fenêtre solaires. Avec de l'or comme contact arrière, Wang et al ont obtenu des V_{oc} et FF comparables à ceux obtenus en configuration substrate avec le Mo comme contact arrière [189].

Lorsque le contact arrière est plutôt un oxyde transparent conducteur (TCO) [2], on parle de cellules solaires bifaciales. Avec des TCO, des preuves de concept ont été démontrées avec les absorbeurs kestérites, notamment Lee et al qui a obtenu 1.2 % d'efficacité avec des nanofils de ZnO sur lesquels a été déposée une couche de CZTS [190]. De meilleures performances ont été obtenues par Ge et al avec de In_2O_3 :Sn (ITO), soit 3.4 % avec CZTS [191]et 2.2 % avec CZTSSe [192].

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier la croissance du CZTSe et CZTSSe sur des TCO, notamment l'influence des paramètres de recuit sur les propriétés des absorbeurs déposés sur ces types de substrats. Dans un premier temps, le comportement des TCO dans les conditions de traitement thermique des absorbeurs sera étudiés. Ensuite sera présentée l'influence du contact arrière sur la croissance des précurseurs métalliques et soufrés d'une part, ainsi que sur le recuit sélénisant d'autres part. L'objectif d'étudier deux types de précurseurs est de pouvoir comprendre l'effet du S présent dans le précurseur par rapport à un précurseur purement métallique. Les propriétés morphologiques, structurales seront déterminées en fonction du précurseur et du contact arrière. Les cellules solaires réalisées seront également présentées.

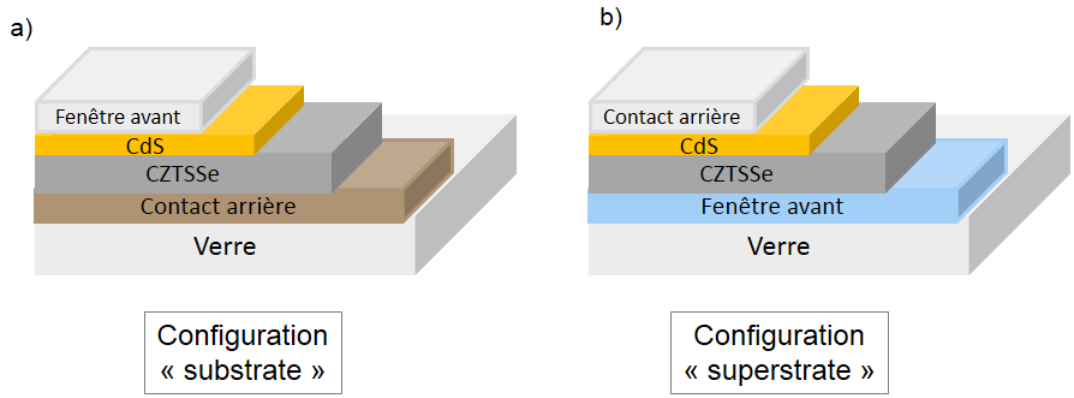


Figure 5.1 – Architecture des cellules solaires : (a) configuration substrate (classique), (b) configuration superstrate

2. TCO est l'abbréviation anglaise de "transparent conducting oxides"

5.1.1 Propriétés des TCO - quelques applications dans le photovoltaïque

Les TCO sont une classe unique de matériaux possédant à la fois une transparence et une conductivité électronique élévées. Cette classe inclut les oxydes semiconducteurs à base de Sn, In, Zn, Cd. Ils sont largement utilisés en tant que contacts transparents dans des applications telles que, les écrans d'affichage en électroniques, l'électronique flexible [193]. La conductivité électrique des TCO est obtenue par l'introduction de lacunes d'oxygène ou par dopage. Les concentrations des porteurs varient autour de 10^{20}- 10^{21} cm^{-3}. Sachant que l'efficacité d'un TCO se définit par une conductivité élevée et une faible absorption dans le visible, il a été convenable de définir un paramètre quantitatif appelé "facteur de mérite" (Ω^{-1}) qui est le ratio entre la conductivité électrique (σ)et le coefficient d' absorption dans le visible du TCO (α) :

σ/α= - { $R_s$ln (T+R)}$^{-1}$

où R_s est la résistance de couche (en $\Omega/\square$), T la transmission dans le visible, R la réflection dans le visible. Une valeur élevée de σ/α indique une bonne performance du TCO.

Sur la table 5.1 sont reportées à titre de comparaison les propriétés de quelques TCO de type n couramment utilisés dans les applications photovoltaïques selon des critrères d'efficacité, de coût et de stabilité ; les données proviennent de [194, 195, 196].

Table 5.1 – Propriétés physiques et chimiques de quelques TCO (type n) utilisés dans le photovoltaïque

Matériaux (TCO)	Energie de bande interdite (eV)	Facteur de mérite (Ω^{-1})	Dureté mécanique (Mohs)	Température de dépôt (°C)	Température de stabilité thermique (°C)
ZnO :F (FZO)	3,5	7	4	150-200	<500
Cd_2SnO_4 (CTO)	3,08	7	-	55	-
ZnO :Al (AZO)	3,5	5	4	150-200, Tamb. possible	
In_2O_3 :Sn (ITO)	3,5	4	~5	T amb.possible	<800
SnO_2 :F (FTO)	4,1	3	6,5	450	< 700

Dans le domaine du photovoltaïque, ces TCO sont couramment utilisés comme contacts avant ou arrière, que ce soit dans la filière silicium [197], ou la filière

couches minces CIGS, CdTe [198, 199, 200, 201]. Plus particulièrement dans la filière CIGS, des études encourageantes ont révélé que les TCO peuvent être substitués au contact Mo dans le cas du CIGSe pour réaliser des cellules semi-transparentes [202, 203, 204, 205, 206] Pour des applications photovoltaïques, la stabilité en température, la toxicité et donc le coût sont des facteurs clés pour le choix des matériaux. En effet, plus un matériau contient d'éléments toxiques, plus sa production nécessitera des mesures de protection des opérateurs, ce qui augmente le coût de production : la toxicité des éléments inclus dans les TCO augmente de la manière suivante Zn<Sn<In<Ag<Cd [194]. Il en ressort d'après les critères cités dans le tableau 5.1 que SnO_2 :F (FTO) est le TCO approprié pour substituer le Mo : ce qui justifie notre choix pour ce matériau.

Les travaux les plus approfondis réalisés sur des applications des TCO comme contacts arrière dans le cas des cellules solaires à base de CIGSe ont été effectués par Nakada et al. [204, 205, 203]. Ces travaux ont démontré qu'il est possible d'obtenir avec les TCO des rendements comparables à ceux obtenus avec le Mo, notamment avec du FTO et de l'ITO. Les meilleurs rendements sur des cellules semi-transparentes étaient de l'ordre de 15% avec le FTO et l'ITO [205]. Il est tout de même important de souligner que d'un point de vue théorique, l'interface CIGSe/FTO devrait former un contact redressif ; en d'autres termes une barrière au transport des porteurs libres. Cependant, les travaux de Nakada et al. ont révélé que le caractère dégénéré des TCO offrait la possibilité de former un contact ohmique, déterminer par la différence des travaux de sortie entre le TCO et le CIGSe. Bien qu'aucune étude claire sur la nature de l'interface entre des TCO et le CZTSSe n'ait été reportée jusqu'ici, nous démontrerons plus loin dans ce chapitre que cette interface peut être ohmique, notamment dans les conditions de synthèse que nous avons utilisées.

5.2 Synthèse du CZTSSe sur TCO : SnO_2 :F(FTO) et ZnO :Al (AZO)

Les similitudes des propriétés optoélectroniques entre les matériaux chalcopyrites et kestérites encouragent peu à peu des chercheurs à développer des cellules solaires bifaciales à base de CZTSSe. Cependant, concernant les matériaux kestérites, un nombre limité de travaux portant sur les TCO comme contacts arrière ont été publiés. Sarswat et al. ont démontré qu'il est possible de faire du CZTS sur du FTO par voie électrochimique, avec des propriétés similaires qu'avec du Mo [207] [208]. Sur de l'ITO, Ge et al. ont réalisé des cellules solaires en illumination bifaciale à base de CZTS avec 3.4% de rendement [191] et 2.2% pour des cellules à base de CZTSSe toujours dans la même configuration bifaciale [192]. Les auteurs suggèrent que les faibles rendements obtenus sont dûs à une non ohmicité de l'interface ITO/CZTSSe. Par ailleurs, il faut noter qu'il n'y a pas de travaux reportés sur la croissance des kestérites sur le FTO et AZO, excepté ceux réalisés par Sarswat [207, 209]. Nous

présentons dans la suite une étude comparative de la croissance du CZTSe et du CZTSSe avec comme contact arrière, FTO et AZO.

5.2.1 Impact des traitements thermiques sur les TCO

Dans cette étude, nous avons choisi deux types de TCO : FTO fourni pas l'entreprise Solems présentant les caractéristiques suivantes : R_s= 6-8 Ω/□, épaisseur = 600 nm. Les caractéristiques de différentes épaisseurs de couches de ZnO :Al déposées à l'IRDEP (par pulvérisation cathodique) utilisées pour cette étude sont mentionnées sur la figure 5.2.

Avant toute étude, il est primordial d'étudier le comportement des TCO et de ses propriétés optoélectroniques dans une atmosphère réactive telle que celle utilisée pour le recuit des précurseurs kestérites. Les couches de FTO et AZO d'épaisseurs respectives sont recuites dans des boites graphites en présence de billes de Se (m(Se)= 50 mg) entre 500°C et 600°C pendant 45 min. Les mesures de résistances carrées ont été faites sur les TCO avant et après recuit et les valeurs sont reportées sur la figure 5.2. Les valeurs de résistance carrée pour le FTO ne changent pas entre 500°C et 600°C (~ 6-8 Ω/□). Dans le cas de AZO, les variations de résistances carrées sont plus importantes pour la plus petite épaisseur (500 nm) que pour celle de 1300 nm. Par exemple, la résistance carrée évolue de 5 à 10 Ω/□, entre sa valeur initiale et sa valeur après recuit à 500 °C pour une épaisseur de 1300 nm. Par contre, pour une épaisseur de 500 nm, cette valeur augmente considérablement de 5 à 130 Ω/□ pour le même recuit. En effet, les couches de AZO après recuit sélénisant étaient complètement dégradées et de couleur jaune foncé à l'oeil nu. Dans la suite de l'étude, seules des couches de AZO d'épaisseurs 1000 nm ont été utilisées.

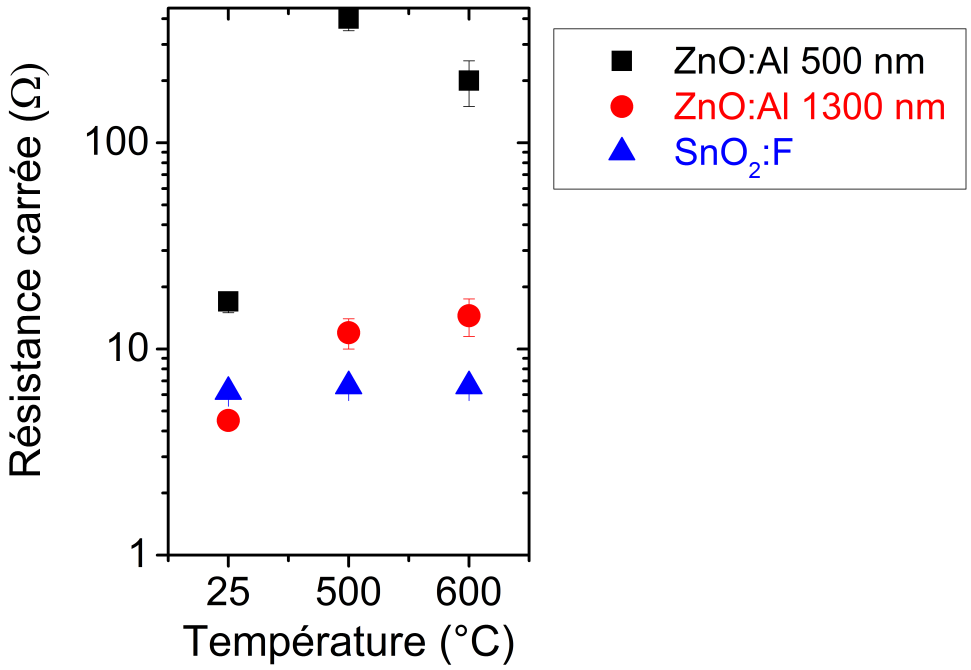


Figure 5.2 – Résistances carrées des couches de TCO avant et après recuit sélénisant

Afin de mieux comprendre l'origine de ces variations de résistances de couches, des analyses morphologiques et structurales ont été réalisées. Sur la figure 5.3, les images en coupes transverses des deux TCO avant et après recuit à la température T= 600°C sont reportées. Les figures 5.3a et b revèlent les modifications morphologiques entrainées par le recuit Se. La structure colonnaire de la couche AZO disparait après le recuit Se, et l'épaisseur de la couche diminue ; la morphologie en tranche devient bicouche avec une fine couche d'environ 200 nm à la surface. Concernant le FTO, aucune modification morphologique n'est observée (figure 5.3c) avant et après le recuit Se (figure 5.3d) ; en d'autres termes, le FTO est très stable vis-à-vis de l'atmosphère de Se dans ces conditions expérimentales.

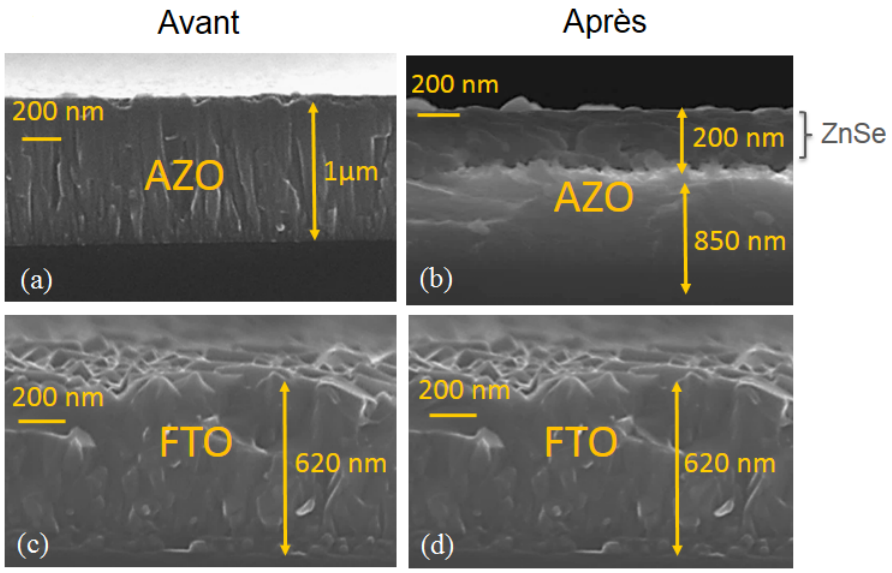


Figure 5.3 – Images MEB en tranches des couches : avant recuit de AZO (a) et FTO (c) et après un recuit sous atmosphère de Se de AZO (b) et FTO (d).

Les mesures de DRX en incidence rasante (GIXRD) ont été effectuées sur les couches de TCO avant et après recuit. Nous avons choisi l'incidence rasante avec différents angles d'incidence ($0{,}1° \leq \omega \leq 0,5°$) afin d'analyser de manière précise la nature de la couche de surface visible sur la figure 5.3b. La figure 5.4 montre les diffractogrammes des différents échantillons analysés avec un angle d'incidence $\omega = 0,5°$. D'après la figure 5.4a, la couche de AZO pure présente une structure cristalline avec des orientations préférentielles selon les familles de plans (002) et (103). En fait, la réflexion la plus intense pour le ZnO est suivant le plan (101) d'après le fiche (PDF 01-070-2551).

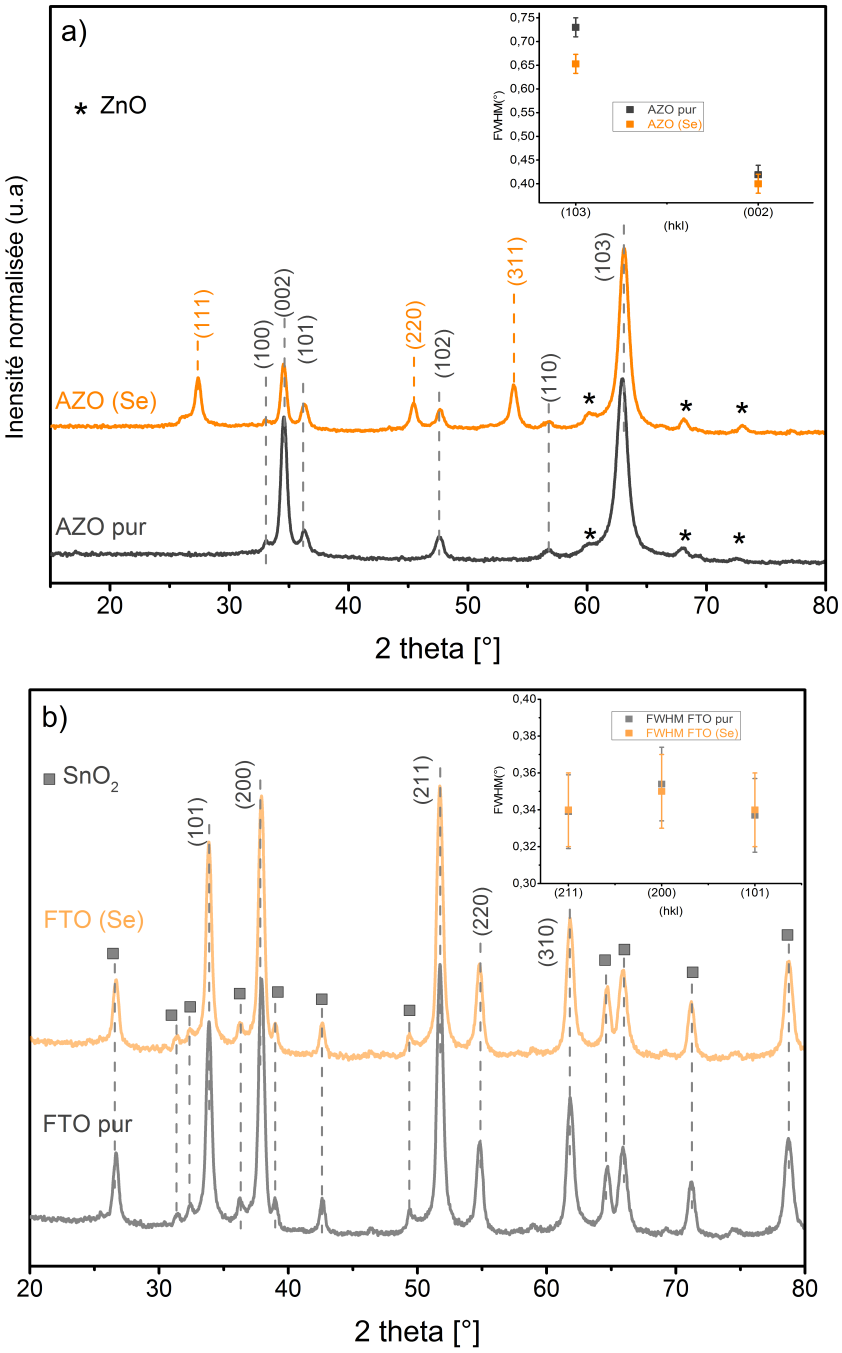


Figure 5.4 – Diffractogrammes en incidence rasante (w=0.5°) des couches de TCO avant et après recuit Se à 600°C pendant 45 min. AZO (a) et FTO (b)

Après le recuit Se, les pics principaux de la phase de ZnSe sont détectés (PDF# 00-037-1463) en plus des pics de ZnO . D'une part, le rapport d'intensité $^{(103)}/_{(002)}$ passe de 1,3 avant le recuit à 2,6 après le recuit ; d'autre part, le rapport d'intensité $^{(103)}/_{(102)}$ passe de 6,7 avant le recuit à 7,6 après le recuit. Il en ressort que la

formation de la phase de ZnSe se fait au détriment de l'orientation (002) du ZnO. La décroissance de la largeur à mi-hauteur des pics de ZnO après recuit Se, et plus particulièrement pour la famille (103) traduit que le recuit a engendré une réorganisation de la couche suivant ces plans. Les différences de paramètres de maille entre la structure cristalline hexagonale du ZnO et la structure cubique du ZnSe, en plus des changements structuraux engendrés par le recuit peuvent également causer la formation des cavités observées entre les couches de ZnSe et de ZnO. Les diffractogrammes des couches de FTO avant et après le recuit représentés sur la figure 5.4b revèlent clairement que la structure cristalline du FTO n'est pas affectée par le recuit, ce qui confirme bien les observations précédentes de la figure 5.3d où la morphologie du FTO ne changeait pas après le recuit. De même, les largeurs à mi-hauteur avant et après recuit ne sont quasiment pas affectées.

Les réactions de transformation des phases d'oxides métalliques en phases de chalcogénures métalliques via la substitution de l'oxygène par le chalcogène (S,Se) ont déjà été étudiées dans la littérature [210][211]. Pour expliquer la formation des cavités visibles à l'interface ZnSe/ZnO, une hypothèse plausible est la suivante : l'effet de la température peut provoquer une modification de la surface de la couche, par exemple une modification de la distribution d'oxygène. Comme la réaction de formation de ZnSe résulte d'une substitution de l'oxygène par le sélénium, si la distribution d'oxygène à la surface n'est pas uniforme, cela entraine la croissance d'une couche de ZnSe pas assez couvrante, d'où la présence des cavités. Il est important de savoir que dans le cas du ZnO, la réaction de formation du ZnSe est très favorable, d'après l'équation [211] :

$$4\,ZnO(s)+3\,Se_2(g) \longrightarrow 4\,ZnSe(s)+2\,SeO_2(g) \quad \triangle G(800K) = -1.25\,kcal.mol^{-1} \tag{5.2}$$

5.2.2 Impact du TCO utilisé sur la morphologie des précurseurs

Dans un premier temps, nous avons regardé l'impact du contact arrière sur la morphologie et la composition des précurseurs Cu-Zn-Sn et Cu-Zn-Sn-S. En effet, la nature des surfaces des métaux et des oxides étant différentes, cela peut influencer la morphologie des précurseurs et peut-être celle des absorbeurs. Pour cela, la morphologie et la composition des précurseurs déposés sur AZO et FTO ont été comparés à ceux déposés sur le Mo.

5.2.2.1 Précurseurs métalliques Cu-Zn-Sn

Les morphologies des précurseurs métalliques déposés sur les différents contacts arrière sont présentées sur la figure 5.5.

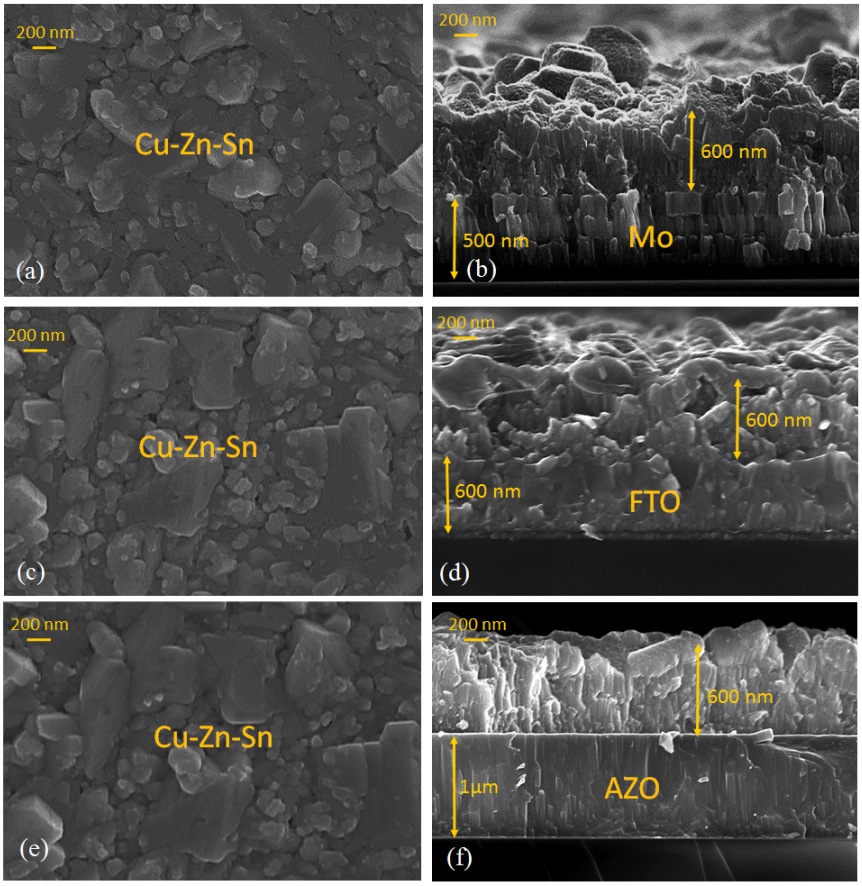


Figure 5.5 – Images MEB de surface et en coupes transverses de précurseurs Cu-Zn-Sn déposés sur les différents contacts arrière : Mo (a-b), FTO (c-d), AZO (e-f).

Les trois dépôts sur Mo, FTO et AZO ont été faits simultanément dans le bâti de pulvérisation cathodique. Les taux de [Cu]/([Zn]+[Sn]) et [Zn]/[Sn] mesurés à la fluorescence X ont été de $0.64 \pm 0,1$ et $1,11 \pm 0,2$ respectivement. Les images de surface montrent une morphologie similaire du précurseur indépendamment du substrat (figure 5.5 a-c-e), avec des grains de différentes tailles allant de 200 nm jusqu'à 1 µm pour les plus gros. Les images en coupes transverses (figure 5.5b-d-f) de ces dépôts révèlent également une morphologie colonnaire proche de la morphologie de la couche sous-adjacente. De ces observations, il est clair que pour les précurseurs métalliques, la nature du contact arrière n'affecte pas la morphologie de la couche.

Ensuite, l'impact de la couche du contact arrière sur la diffusion des espèces chimiques a été évalué en utilisant la GD-OES. Sur la figure 5.6, les profils de composition des précurseurs déposés en fonction du contact arrière sont présentés.

Comme mentionné déjà au chapitre 3 dans le cas des précurseurs déposés sur Mo, les éléments présentent une distribution hétérogène, le Cu et le Zn diffusant vers

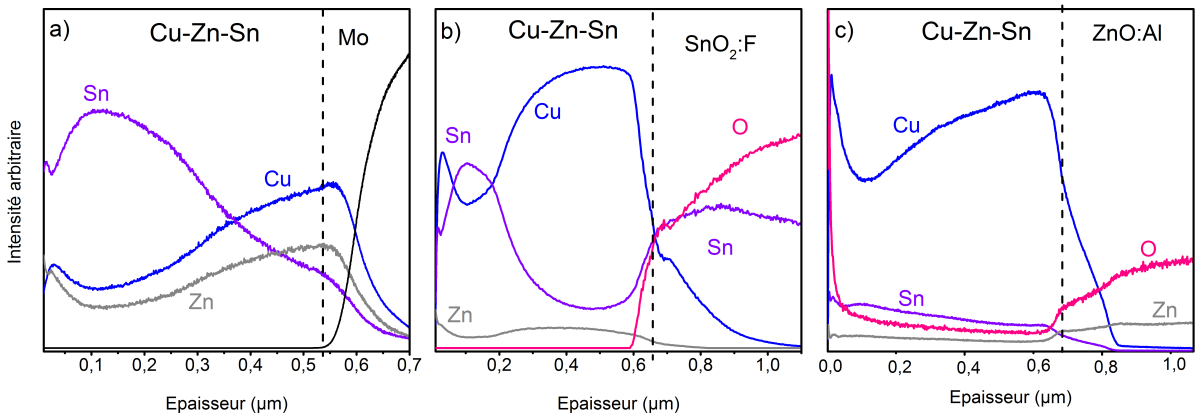


Figure 5.6 – Profils de distribution des éléments par GD-OES des précurseurs Cu-Zn-Sn déposés sur différentes couches de contact arrière : Mo (a), FTO (b), AZO (c)

l'arrière et Sn vers la surface du précurseur (figure 5.6a). Cependant, dans le cas du FTO et AZO, les profils des éléments sont différents (figure 5.6 b-c). En effet, la quantité de Cu semble plus importante à l'arrière dans le cas des TCO par rapport à ce qui est observé dans le cas du Mo. Inversement, Sn diffuse vers l'avant pour les précurseurs déposés sur TCO. A cause de la présence de Sn dans le FTO et de Zn dans AZO, il nous a été difficile de réaliser un étalonnage quantitativement correct des empilements Cu-Zn-Zn/FTO et Cu-Zn-Sn/AZO.

Des observations qualitatives des profils de diffusion ci-dessus, il en découle que le contact arrière, qu'il soit un métal ou un TCO, n'induit pas de différences notables sur la diffusion des éléments dans le précurseur Cu-Zn-Sn. Les tendances des profils pour chaque élément, Cu, Zn, Sn sont approximativement similaires.

5.2.2.2 Précurseurs soufrés Cu-Zn-Sn-S

Les images MEB des précurseurs soufrés déposés sur les différents contacts arrières peuvent être comparées sur la figure 5.7. Les ratios métalliques sont de $0.71 \pm 0,1$ pour [Cu]/([Zn]+[Sn]) et de $1.01 \pm 0{,}08$ pour [Zn]/[Sn]. Le dépôt du précurseur Cu-Zn-Sn-S sur le Mo conduit à une couche dense et compacte, avec des grains de taille d'environ quelques dizaines de nm ($\sim$50 nm) (fgure 5.7 a-b). Sur le substrat FTO (figure 5.7c-d), les images montrent une couche compacte avec des grains de forme sphérique dont la taille est de l'ordre de la centaine de nm. La morphologie du dépôt réalisé sur AZO est similaire avec celle du dépôt sur FTO, notamment sur la forme des grains sphériques, la densité et la compacité de la couche (figure 5.7e). Sur la coupe transverse du dépôt sur AZO, la morphologie du précurseur dans ce cas est fortement colonnaire comparée à la morphologie des dépôts réalisés sur le Mo et FTO. Lorsque les précurseurs contiennent du S, leurs morphologies sont influencées par le contact arrière utilisé.

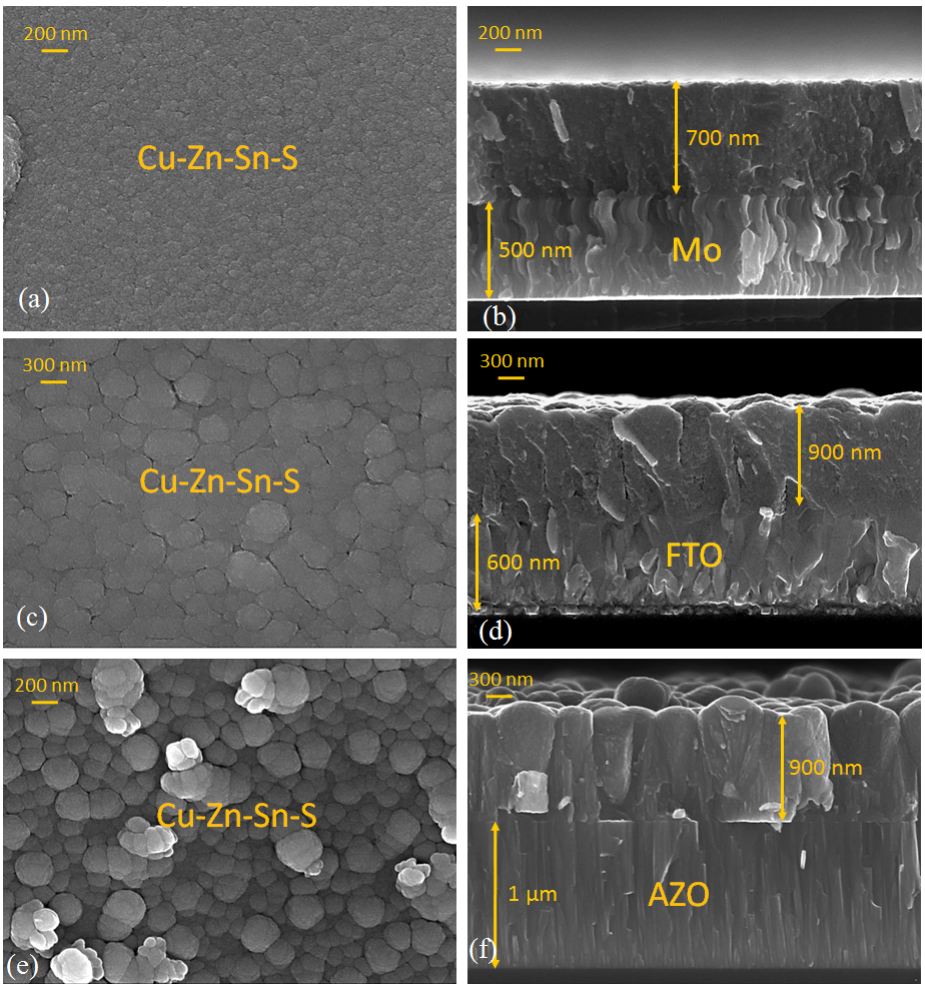


Figure 5.7 – Images MEB de précurseurs Cu-Zn-Sn-S déposés sur différents substrats : Mo (a-b), FTO (c-d), AZO (e-f).

Comme précédemment dans le cas des précurseurs métalliques, nous nous intéressons aux profils de diffusion des éléments, représentés sur la figure 5.8. Dans les 3 cas, les profils de Cu, Zn, Sn et S sont similaires. Une fois encore, la présence d'éléments dans AZO et FTO tels que le Zn et Sn respectivement rend difficile une quantification correcte de ces éléments présents dans la couche. Il est tout de même à noter que les profils des éléments sont très ressemblants, le Cu diffuse systématiquement vers l'arrière, tandis que le Zn, Sn et S ont des allures similaires pour chacun des contacts arrière. En d'autres termes la nature chimique de la couche de contact arrière n'influence pas la diffusion des espèces chimiques pendant le dépôt d'un précurseur contenant du S. Cependant, lors de l'abrasion de la couche Cu-Zn-Sn-S pendant l'analyse par GD-OES, la durée d'abrasion des précurseurs était légèrement différente : elle était de 60 s pour le Mo, alors qu'elle valait environ 45 s dans le cas des TCO. Cette différence de durée d'abrasion révèle une différence

de densité de la couche : en d'autres termes, plus la couche est dense, plus la durée d'abrasion est grande.

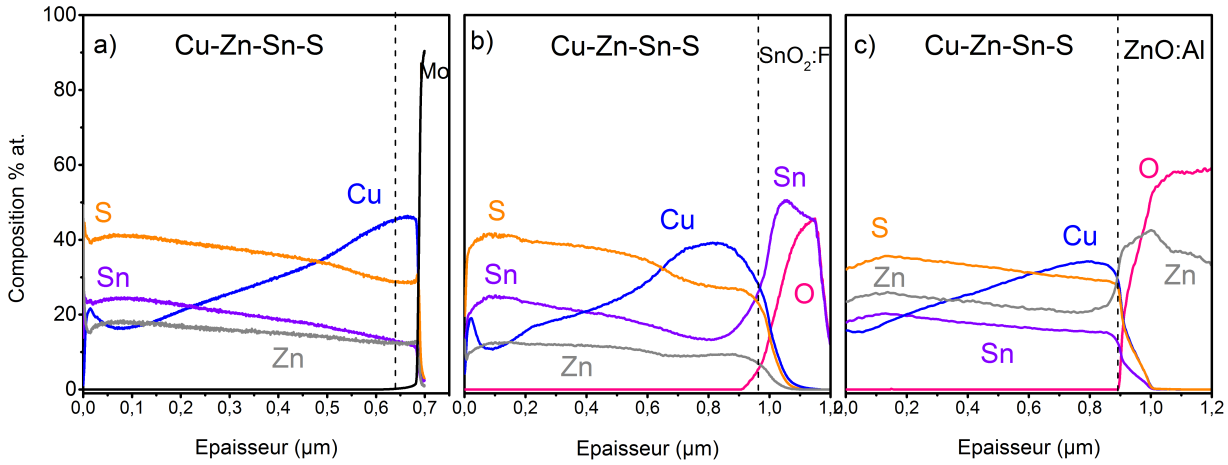


Figure 5.8 – Profils de composition GD-OES des précurseurs Cu-Zn-Sn-S déposés sur différents contacts arrière ; Mo (a), FTO (b) , AZO (c)

Les observations précédentes permettent de conclure que l'influence du contact arrière sur le précurseur dépend de ce dernier. Dans le cas des précurseurs métalliques, le contact arrière n'affecte ni la morphologie de la couche, ni les profils de diffusion des espèces. Dans le cas des précurseurs soufrés, le contact arrière joue un rôle sur la taille des grains des dépôts ; les couches sur TCO ont des grains plus gros que les couches sur Mo. Le contact arrière affecte aussi la densité de la couche : les dépôts sur TCO conduisent à des couches moins denses que celles déposées sur le Mo. Il se pose donc la question de savoir si éventuellement ces différences morphologiques des couches induites par les TCO ont des conséquences sur la diffusion du Se pendant le recuit et par conséquent sur la cristallisation du CZTSSe.

5.2.3 Etude du recuit des précurseurs Cu-Zn-Sn sur des substrats FTO et AZO

Les précurseurs métalliques déposés sur TCO ont été recuits dans nos meilleures conditions de synthèse d'absorbeurs CZTSe/Mo, à savoir 600° C pendant 15 min. Dans cette étude, le comportement des absorbeurs CZTSe déposés sur TCO sera parallèlement comparé au recuit sur Mo.

5.2.3.1 Analyse de la morphologie

Sur la figure 5.9 sont représentés respectivement les images MEB en surface et en coupes transverses des absorbeurs CZTSe sur Mo (a-b), FTO (c-d) et AZO (e-f).

D'après les images de surface, la morphologie et la forme des grains diffèrent suivant le contact arrière. En effet, les grains les plus gros sont formés lors du recuit dans le cas du Mo (la taille peut dépasser 2 µm) et les plus petits dans le cas de AZO (la taille est inférieure au micron). Les images en coupes transverses révèlent également que la taille des grains est de l'ordre de l'épaisseur de la couche attestant d'une croissance colonaire. Plus particulièrement encore, dans le cas de AZO, la zone inférieure de la couche est constituée de petits grains.

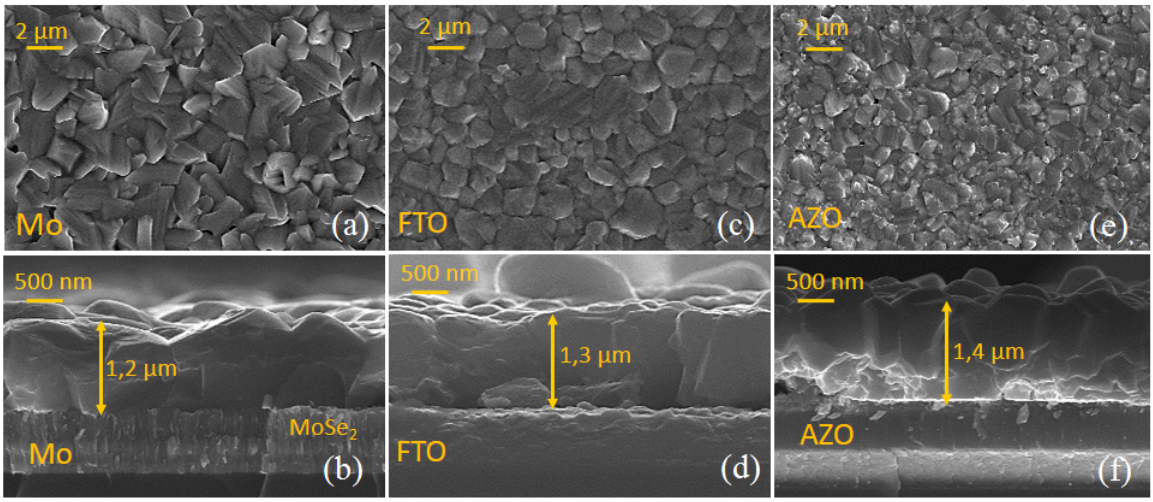


Figure 5.9 – Images MEB des précurseurs Cu-Zn-Sn recuits à 600°C pendant 15 min sur différents contacts arrière : Mo (a-b), FTO (c-d), AZO (e-f)

Ces différences morphologiques au niveau de la taille des grains du CZTSe en fonction du contact arrière peuvent s'expliquer par la différence de diffusion du sodium (Na) au travers des différents matériaux. Dans la littérature, il a été démontré que la diffusion du Na dans le CZTSSe affecte la taille des grains [212]. Pour le développement de cellules solaires bifaciales à base de kestérites, il est particulièrement intéressant de comprendre comment le TCO interfère avec la diffusion du Na depuis le verre jusqu'à l'absorbeur. La figure 5.10 compare les intensités du signal de Na ayant diffusé dans le CZTSe sur les différents contacts arrière obtenus par des mesures de GD-OES. Les intensités des signaux de Na ont été normalisées par rapport au signal du faisceau incident ; elles ne sont pas directement liées à la concentration exacte du Na dans les échantillons, mais elles donnent néanmoins une impression qualitative de la présence de cet élément dans les échantillons.

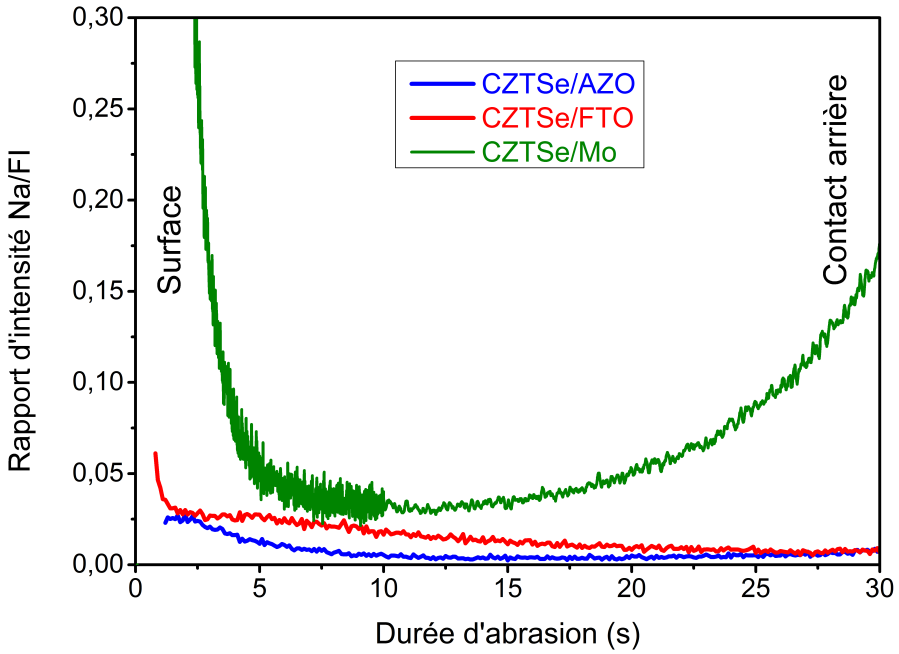


Figure 5.10 – Intensités du signal de Na mesurées par GD-OES sur les différents contacts arrière Mo, FTO, AZO

Les comparaisons entre les profils de Na suivant les différents contacts arrière montrent que le Mo favorise la diffusion du Na dans l'absorbeur ; particulièrement les faces avant et arrière montrent une présence importante du Na. Par contre, dans le cas du FTO et AZO, ces signaux sont quasiment nuls sur toute la profondeur de l'absorbeur. Le caractère inhibiteur des TCO, notamment le ZnO :Al et SnO_2 :F par rapport à la diffusion du Na a été mis en évidence par Haug et al dans l'étude de cellules solaires CIGSe en configuration superstrate [213, 214, 206]. Pour des épaisseurs comparables de Mo, AZO et FTO, la quantité de taux de Na était de 3 à 4 ordres de grandeurs plus faible que celle contenue dans le Mo. Et donc, les conséquences sur la taille des grains des absorbeurs et les propriétés des cellules solaires étaient néfastes.

5.2.3.2 Analyse des profils de diffusion des éléments

Les distributions des éléments chimiques après recuit pour les dépôts sur TCO sont comparées à celles des dépôts sur Mo sur la figure 5.11. Les profils des éléments Cu, Zn, Sn et Se sur la figure 5.11a sont assez homogènes dans toute l'épaisseur de la couche dans le cas du Mo. Dans le cas du FTO (figure 5.11b), seuls les profils de Zn et Se sont homogènes dans l'épaisseur de la couche ; Ceci n'est pas le cas pour le Cu et le Sn qui n'ont pas diffusé de manière uniforme. Plus précisément, la surface et la face arrière semblent enrichient en Sn. La quantité élevée de Sn en face arrière ne signifie pas forcément une accumulation de Sn au contact arrière dans le cas

du FTO, car le Sn étant aussi un élément constitutif du TCO, l'interface n'est pas abrupte. Par ailleurs, le profil d'oxygène de la figure 5.11b est beaucoup plus étalé après le recuit que précédemment sur la figure 5.6, bien qu'il ne soit pas observé une diffusion notable d'oxygène dans l'absorbeur. Cela peut suggérer la présence de phases d'oxydes formées à l'interface CZTSe/FTO. Sur le substrat AZO (figure 5.11c), les profils de Zn et de Se sont très marqués contrairement aux profils de Cu et le Sn qui sont relativement homogènes. On note surtout une incorporation importante du Se dans la couche. Le profil de Zn est très étalé dans la couche de CZTSe. Il est possible que la composition du substrat soit considérablement modifiée, surtout sa teneur en Zn.

Le point le plus marquant qui découle de ces profils GD-OES est la différence de quantité de Se présente dans les couches. Bien que les conditions de recuit soient parfaitement identiques, la proportion de Se ayant diffusé dans le précurseur CZT sur FTO est très faible comparé à celle qui a diffusé dans les précurseurs Mo et AZO. Une explication possible à cette faible incorporation du Se serait liée à la stabilité chimique du FTO vis-à-vis du Se. Par exemple, dans le cas du Mo, l'on peut dire dans une certaine mesure que, la formation du $MoSe_2$ pendant le recuit est une conséquence de ce que le Se diffuse dans toute l'épaisseur de la couche. Le fait que le FTO soit inerte au Se dans les conditions de recuit utilisées peut être un frein à l'incorporation du Se.

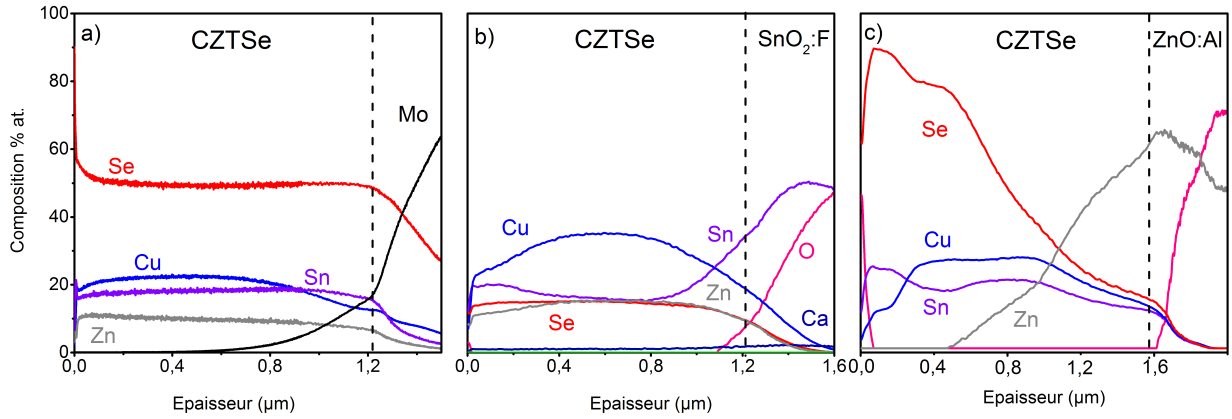


Figure 5.11 – Profils de composition GD-OES des absorbeurs CZTSe recuits sur différents contacts arrière ; Mo (a), FTO (b), AZO (c)

5.2.3.3 Analyse structurale des couches CZTSe/ TCO

La figure 5.12 présente une analyse DRX des absorbeurs CZTSe déposés sur Mo, FTO et AZO. Les réflexions caractéristiques (112), (220), et (312) correspondant à la phase CZTSe sont présentes sur les diffractogrammes (figure 5.12), ainsi que les pics principaux de AZO, à savoir (002) ; l'orientation principale (111) de la phase

de $SnSe_2$ rhomboédrique (PDF 089-3197) est également détectée sur l'empilement CZTSe/Mo.

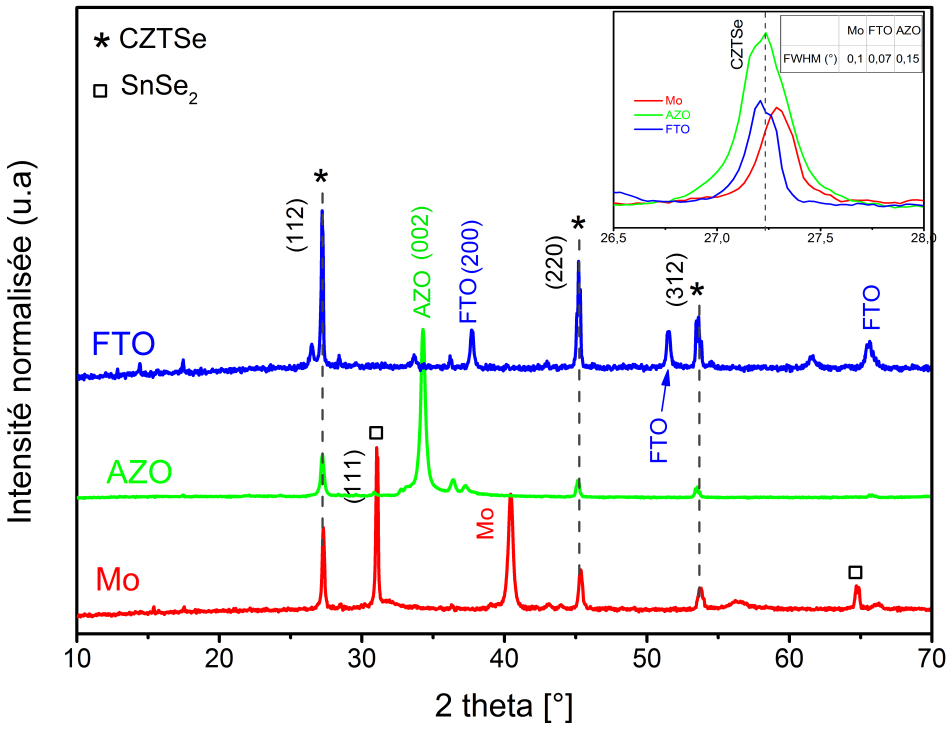


Figure 5.12 – Diagrammes de diffraction des rayons X des absorbeurs CZTSe obtenus après sélénisation sur les différents contacts arrière

En insert des diffractogrammes représentés sur une plage réduite montrent le pic principal (112) du CZTSe. En comparant les largeurs à mi-hauteur des pics, il en ressort que la qualité cristalline de phase CZTSe est meilleure lorsque le contact arrière est du FTO, mais au contraire elle est faible dans le cas de AZO. Les valeurs de largeurs à mi-hauteur de la phase de CZTSe sur FTO et AZO corroborent les résultats des figures 5.9 d-f où les grains de CZTSe sont plus gros dans le cas du FTO comparé à AZO. Du fait de la similitude des structures cristallines des phases secondaires de ZnSe et Cu_2SnSe_3 avec le CZTSe, il n'est pas possible de conclure sur la base des diagrammes des rayons X si ces composés sont présents ou non dans les couches.

Les analyses par spectroscopie Raman avec un laser de 532 nm illustrées sur la figure 5.13-a confirment bien la formation de la phase CZTSe sur les différents contacts arrière. Egalement, un petit épaulement correspondant au déplacement Raman du $SnSe_2$ est visible à la surface du CZTSe déposé sur FTO. Afin de déceler la présence potentielle de composés d'oxydes ou autres formés à l'interface CZTSe/FTO, nous avons analysé au moyen d'un laser UV la surface du FTO après avoir enlevé

la couche de CZTSe par lift-off [3]. Les tests de lift-off éffectués sur les absorbeurs déposés sur AZO n'étaient pas concluants pour permettre l'analyse du contact arrière CZTSe/AZO. Sur la figure 5.13-b est comparée le spectre Raman d'un substrat de FTO pur (après nettoyage), et celui d'un substrat FTO après lift-off du CZTSe.

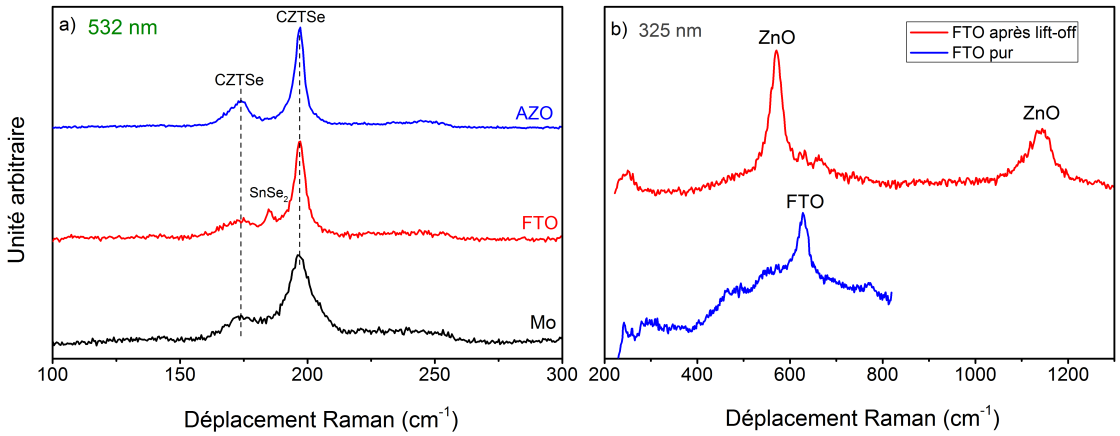


Figure 5.13 – Spectres Raman du CZTSe en fonction du contact arrière : a) surface de l'absorbeur ; b) surface du FTO après le retrait de la couche de CZTSe

La signature Raman du FTO pur est visible et correspond au pic centré à 636 cm^{-1}[215]. La surface du FTO après lift-off révèle la présence de pics à 568 cm^{-1} et 1142 cm^{-1}, correspondant aux vibrations de 1er et 2nd ordre de la phase de ZnO [216].

A cause du faible taux de réussite du lift-off, nous n'avons pas pu caractériser de grandes surfaces de matière pour détecter d'autres phases d'oxides éventuelles. Il n'est pas donc pas exclu que d'autres composés d'oxydes autres que ZnO soient formés au contact arrière pour les empilements CZTSe/FTO. La mise en évidence de ZnO à l'interface CZTSe/FTO est un résultat qui n'avait pas encore été observé dans la littérature. Il est important de savoir que la formation d'oxyde au contact arrière avec des TCO a déjà été observée pour les absorbeurs CIGSe et CZTSSe. Pour des empilements CIGSe/ITO, il a été reporté la présence de Ga_2O_3 au contact arrière [205, 204]. Cette phase de Ga_2O_3 a un effet bloquant au transport des porteurs à cause de son faible dopage et son grand gap [206]. Dans le cas du CZTSSe, Ge et al. ont mis en évidence des phases de SnO_2 à l'interface CZTSSe/ITO dont l'effet sur les propriétés électriques des cellules semble négligeable [192].

3. Le procédé de lift-off développé au sein de l'IRDEP dans le cas du Mo comme contact arrière exploite la particularité de la structure lamellaire de la couche de $MoSe_2$ pour décoller l'absorbeur. Dans le cas du TCO, cette technique de lift-off a moins de succès, probablement aussi à cause de l'interface CZTSE/FTO qui est différente de CZTSe/Mo. Les essais de lift-off appliqué sur des couches CZTSe/FTO avaient un taux de réussite de 20% environ.

5.2.4 Etude du recuit des précurseurs Cu-Zn-Sn-S sur TCO

L'étude de l'influence de la température de recuit sélénisant sur la cristallisation du CZTSSe à partir des précurseurs Cu-Zn-Sn-S a été réalisée à des températures de 500°C, 550°C et 600°C avec une durée de recuit fixée à 1h. Cependant tous les précurseurs sur TCO recuits entre 550°C et 600°C étaient complètement décollés après la sélénisation. Bien que les paramètres de recuit utilisés à ces températures ont permis d'avoir des absorbeurs CZTSSe sur Mo aux propriétés structurales intéressantes, il semble pour des raisons que nous ignorons encore que, ces conditions ne soient pas directement transposables aux TCO. Dans cette partie, nous présenterons donc une étude préliminaire du recuit sélénisant sur des précurseurs Cu-Zn-Sn-S à 500°C. L'objectif principal étant de comparer la croissance du CZTSSe sur Mo et TCO.

5.2.4.1 Analyse de la morphologie

Les images MEB en coupes transverses des précurseurs Cu-Zn-Sn-S recuits en fonction du contact arrière sont présentées sur la figure 5.14. Quelque soit le contact arrière utilisé, les morphologies révèlent une structure en bicouche formée de gros grains à l'avant et des petits grains à l'arrière. Cette morphologie bicouche est principalement dûe au fait que la température (500°C) n'est pas assez forte pour cristalliser la couche de CZTSSe dans toute l'épaisseur.

En outre, dans le cas du Mo et du FTO (fig 5.14a-b), nous remarquons la présence de particules en forme de disque à la surface, ce qui n'est pas le cas dans le cas de AZO (fig 5.14c).

De ces observations, il est constaté que la nature du contact arrière (métallique ou oxyde) affecte la cristallisation de la couche. Cependant, des différences morphologiques sont visibles entre les contacts arrière de même nature, à savoir entre les TCO. Il semble que la cristallisation soit plus rapide pour l'empilement CZTSSe/AZO comparé à l'empilement CZTSSe/FTO. En effet, la couche supérieure CZTSSe/FTO cristallisée sur la figure 5.14b a environ 600 nm d'épaisseur, contre 750 nm d'épaisseur pour la couche supérieure dans le cas de AZO visible sur la figure 5.14c. Par ailleurs, la surface de l'empilement CZTSSe/AZO est dépourvue des phases secondaires en forme de disques visibles sur les empilements CZTSSe/Mo et CZTSSe/FTO.

5.2.4.2 Analyse des profils de diffusion des éléménts

Les profils de distribution des différentes espèces chimiques sont représentés sur la figure 5.15. Dans la cas du Mo (figure 5.15a), les distributions des cations sont relativement homogènes dans toute l'épaisseur de la couche ; la surface est légèrement enrichie en Sn et appauvrie en Cu. Au contraire, les profils des anions sont très hétérogènes, le S et le Se sont répandus dans toute l'épaisseur de la couche et forment

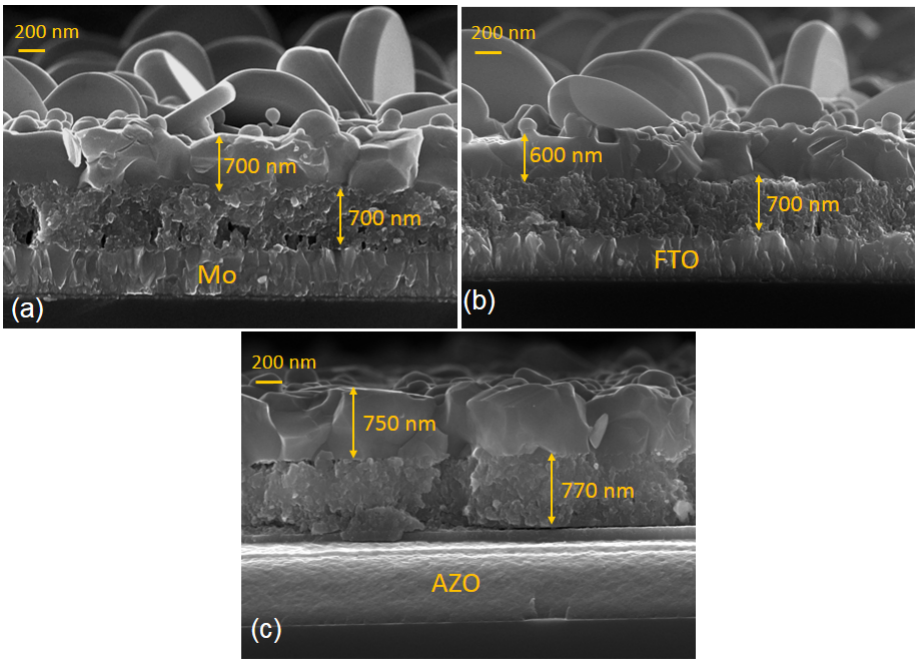


Figure 5.14 – Images MEB des précurseurs Cu-Zn-Sn-S recuits à 500°C pendant 1h sur différents contacts arrière : Mo (a), FTO (b), AZO (c)

une distribution croisée. Dans le cas du FTO (figure 5.15b), les éléments chimiques ont tous des profils très hétérogènes : il y'a une accumulation du Cu et Sn vers l'avant, tandis que le Zn s'accumule légèrement en face arrière. Comme dans le cas précédent, les chalcogènes ont une distribution croisée ; le S est très concentré dans le bulk, et une faible quantité de Se a diffusé dans la couche.

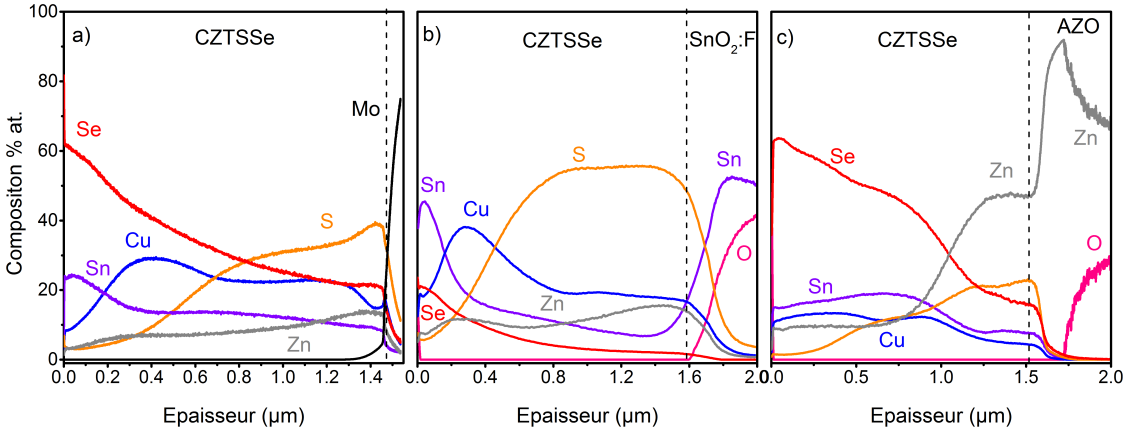


Figure 5.15 – Profils de composition GD-OES des absorbeurs CZTSSe recuits sur différents contacts arrière : Mo (a), FTO (b) ,AZO (c)

Ce qui n'est pas le cas pour AZO dont une grande quantité de Se a diffusé dans la

couche (figure 5.15c). Le profil du S a la même allure que celui dans le cas du Mo, le Cu et Sn sont uniformes. Exception faite pour le Zn dont une grosse accumulation est visible au contact arrière.

En comparant les profils de diffusion du Se dans les trois cas sur la figure 5.15, il est remarquable de noter également la très faible incorporation du Se dans le cas du FTO, laquelle observation avait déjà faite sur la figure 5.11b. Cette faible diffusion du Se est en accord avec la grande quantité de S observée (figure 5.15b), car il avait été mis en évidence dans les chapitres précédents que l'incorporation du Se se fait au détriment de la perte de S dans l'absorbeur pendant le recuit. Quelque soit la nature du précurseur, métallique ou soufré, l'incorporation du Se est beaucoup plus difficile pour le FTO, comparé aux cas du Mo et AZO. Une hypothèse pouvant expliquer cela serait la réactivité du contact arrière vis-à-vis du Se. En effet, le Mo et AZO réagissent tous les deux avec le Se ; cette réactivité est un facteur encourageant la diffusion du Se dans la couche pendant le recuit, ce qui n'est pas le cas du FTO qui est très stable vis-à-vis du Se.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué des tests de recuits à 500°C pendant 1h sur deux types de FTO dont l'un était nu et sur l'autre a été déposé une fine couche de ZnO de 50 nm avant le dépôt du précurseur Cu-Zn-Sn-S. Les profils des éléments mesurés par GD-OES sur les échantillons recuits sont représentés sur la figure 5.16 ci-dessous.

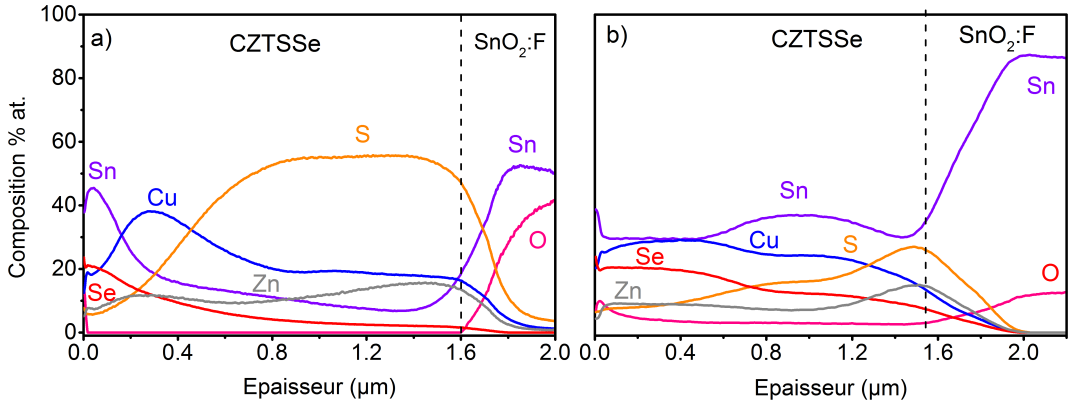


Figure 5.16 – Profils de composition GDOES d'absorbeurs recuits à 500°C-1h, dont l'un est déposé sur FTO seul (a) et l'autre sur FTO/(50nm) ZnO (b)

La figure 5.16a représente le profil de composition de l'absorbeur provenant du précurseur Cu-Zn-Sn-S/FTO et la figure 5.16b l'absorbeur provenant du précurseur Cu-Zn-Sn-S/ZnO (50nm)/FTO.

Les modifications engendrées par l'addition de cette fine couche de ZnO sont significatives et surtout l'effet escompté est visible. La quantité de Se ayant diffusée dans la couche est plus importante en présence de ZnO (figure 5.16b) qu'en l'absence de cette couche. Cette augmentation de la diffusion du Se s'accompagne :

— d'une baisse de la quantité de S dans la couche
— d'une perte d'oxygène dans le FTO et d'une diffusion de celui-ci dans l'absorbeur
— d'une meilleure répartition du Cu et Sn dans la couche

Des études complémentaires doivent être menées pour comprendre par quels mécanismes la présence de la couche interfaciale de ZnO affecte la diffusion du Se dans l'absorbeur.

5.2.4.3 Analyse structurale des couches CZTSSe/ TCO

Les caractérisations structurales par DRX des absorbeurs déposés sur Mo, AZO et FTO ont été réalisées et les diffractogrammes sont reportés sur la figure 5.17. Sur la figure 5.17a, les scans révèlent des réflexions intermédiaires des pics caractéristiques du CZTSe et du CZTS (associés à la phase de CZTSSe), ainsi que des pics associés à la phase de $SnSe_2$ sur les échantillons dont les contacts arrière sont le Mo et FTO. La présence de $SnSe_2$ à la surface des absorbeurs déposés sur Mo et FTO corroborent parfaitement les profils de diffusion de la figure 5.15a-b, avec la présence de Sn en surface. Les composés observés à la surface des images MEB 5.14a-b semblent donc être des phases de $SnSe_2$. Pareillement, l'absence de $SnSe_2$ détectée à la surface de l'échantillon déposé sur AZO est en accord avec les figures 5.14c et 5.15c.

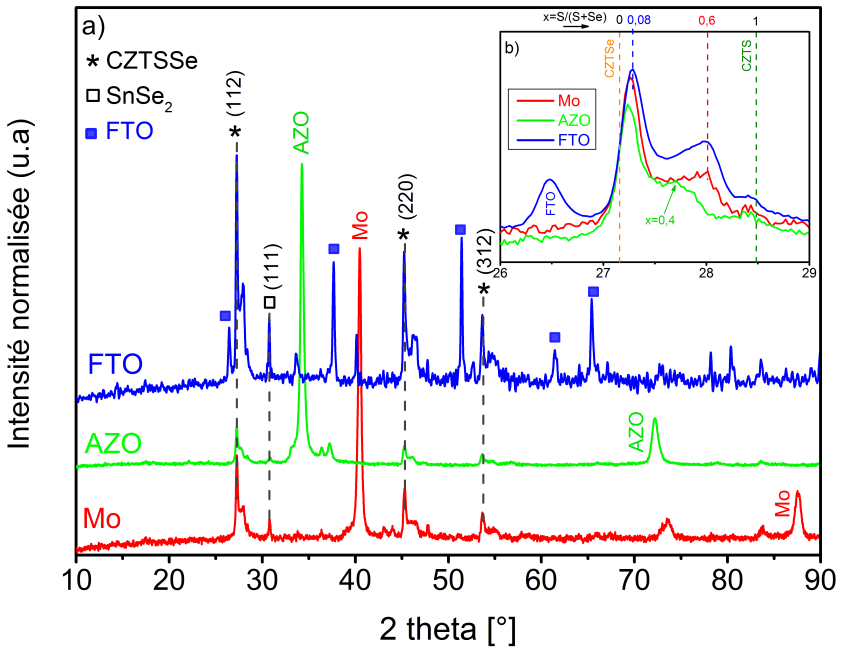


Figure 5.17 – Diffractogrammes des absorbeurs CZTSSe recuits sur différents contacts arrière, Mo, AZO, FTO

Sur la figure 5.17b, les diffractogrammes agrandis localement autour des réflexions (112) du CZTSSe. Dans les trois cas, les pics caractérisent une structure biphasée :

le pic vers les plus faibles angles (2θ= 27.2°) est relatif à une phase de CZTSSe ayant un paramètre de maille plus grand et donc une phase CZTSSe riche en Se (x=0,08). Le pic vers les grand angles (2θ = 28°) est relatif à un paramètre de maille plus petit et donc à une phase CZTSSe plus riche en S (x=0.6).

Les résultats des caractérisations par spectroscopie Raman avec un laser 532 nm sont illustrés sur la figure 5.18. La figure 5.18a contient les spectres des mesures de surface des absorbeurs tandis que la figure 5.18b contient les spectres des mesures en face arrière. Pour analyser la face arrière, nous avons combiné la GD-OES pour créer des cratères à différentes profondeurs qui ont ensuite été analysés avec le laser.

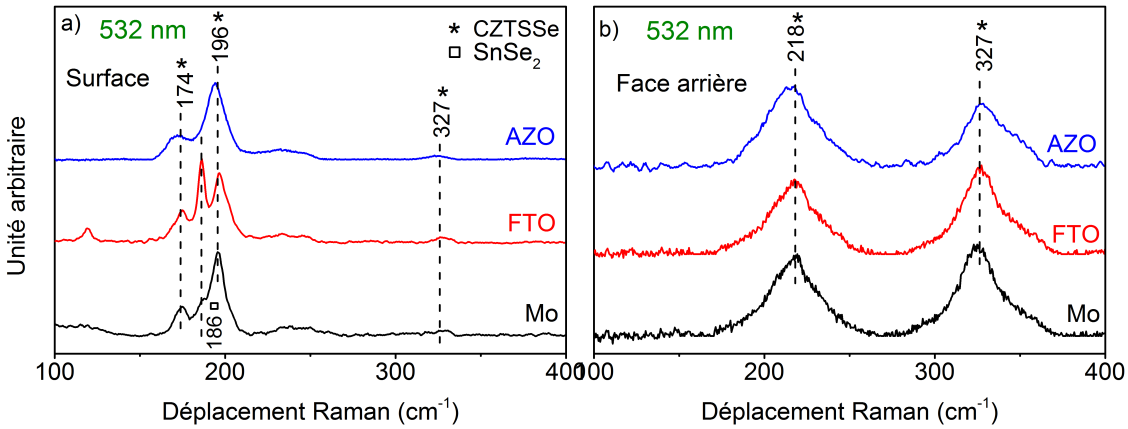


Figure 5.18 – Spectres Raman du CZTSSe en fonction du contact arrière : a) surface de l'absorbeur, b) face arrière de l'absorbeur

A la surface des absorbeurs, seule la réponse des vibrations correspondant à une phase de CZTSSe riche en Se est la plus intense. Le faible pic à 327 cm^{-1} correspond à une phase de CZTSSe faiblement riche en S. Le pic à 186 cm^{-1} est relatif à la phase de $SnSe_2$ [159]. Ici aussi, ce pic n'est pas observé sur l'absorbeur déposé sur AZO, conformément aux observations par MEB et DRX.

La face arrière des absorbeurs ressort deux pics bien intenses et relatifs au caractère bimodal des signatures Raman des solutions solides CZTSSe : le pic apparaissant aux basses fréquences à 218 cm^{-1} reflète les vibrations d'une phase de CZTSSe riche en Se, tandis que le pic aux hautes fréquences à 327 cm^{-1}, reflète les vibrations d'une phase de CZTSSe riche en S.

Des résultats Raman ci-dessus et en plus des profils croisés du S et du Se visibles sur les résultats GD-OES (figure 5.15), il est clair que les morphologies bicouches des images MEB qui ont été décrites plus haut (figure 5.14) sont associées à une phase CZTSSe riche en Se (couche supérieure) et une phase CZTSSe riche en S (couche inférieure).

5.2.4.4 Conclusion partielle

Des observations précédentes, il en ressort que le recuit des kestérites sur TCO, notamment FTO et AZO présente des points particuliers qu'il est important de souligner :

- Dans le cas des précurseurs métalliques, le contact arrière n'a aucune influence sur la morphologie des couches avant et après recuit.
- Dans le cas des précurseurs soufrés, la morphologie du précurseur diffère suivant que le substrat est un métal ou un oxide. En effet, les TCO donnent lieu à des couches avec des gros grains, et avec une morphologie fortement colonnaire comparé aux couches déposées sur Mo.
- L'ajout du S dans le précurseur donne lieu à des profils de diffusion identiques (des précurseurs Cu-Zn-Sn-S) quelque soit le contact arrière.
- La nature du contact arrière influence la diffusion du Se et par conséquent le recuit. Les précurseurs déposés sur FTO incorporent très peu de Se pendant le recuit, comparé au Mo et AZO, du fait de la faible réactivité du FTO vis-à-vis du Se.

5.2.5 Caractérisations de cellules solaires sur TCO

Une fois les absorbeurs analysés, nous avons étudié l'impact des contacts arrières sur les propriétés électriques des cellules solaires. Les cellules solaires fabriquées à base de CZTSSe n'ont pas fonctionné, elles n'étaient pas mesurables (cellules shuntées). Des cellules solaires à base de CZTSe ont été réalisées sur les différents contacts arrière. Avant le dépôt de la couche de CdS, les absorbeurs ont subi les différents traitements de surface présentés au chapitre précédent. Dans le cas de AZO encore, les cellules n'étaient pas mesurables (cellules shuntées). Sur la figure 5.19 sont représentées les caractéristiques I(V) des meilleures cellules déposées sur Mo et FTO (a), ainsi que leurs rendements quantiques (b). Les courbes en rouge correspondent au substrat de Mo, tandis que les courbes en bleu correspondent au substrat de FTO.

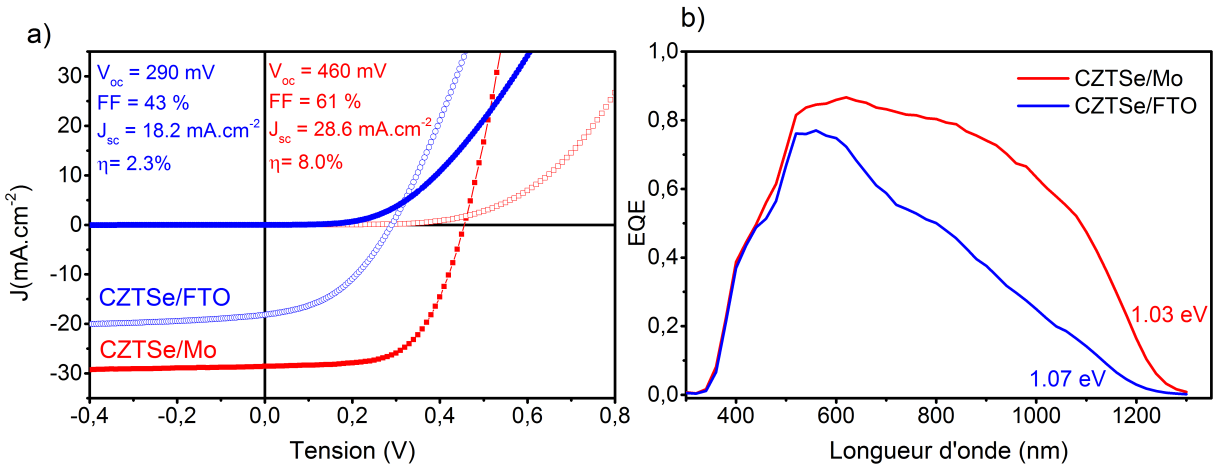


Figure 5.19 – Caractéristiques I(V) (a) et EQE (b) à la lumière et à l'obscurité des cellules sur Mo (rouge) et FTO (bleu).

Par rapport aux cellules déposées sur Mo, les cellules sur FTO souffrent toutes de faibles FF, J_{sc} et V_{oc}. Par ailleurs, la courbe sous illumination de la cellule sur FTO possède autour de V= 0 V une légère pente qui montre que la cellule a une fonction de collecte de courant qui dépend de la tension. Cette pente n'est pas dûe à une faible résistance shunt, auquel cas, cela aurait été visible sur la courbe à l'obscurité (la courbe à l'obscurité a une pente nulle autour de V=0V). Par ailleurs, les courbes sous illumination montrent que sur FTO, les résistances séries sont plus grandes que sur le Mo.

Le rendement quantique (éclairage face avant) montre que l'absorption diminue fortement vers les grandes longueurs d'onde (à partir de 700 nm) pour le FTO (figure 5.19b), contrairement à la courbe d'EQE relative au Mo. Cette perte suggère une faible efficacité de collecte dans le bulk de l'absorbeur [217] [218]. En outre, les pertes aux grandes longueurs d'onde peuvent aussi être dûes à un taux de recombinaison élevé au contact arrière. Ces recombinaisons causent des pertes de courant photogénéré dans la région du proche IR. Il a été démontré que dans le cas des cellules sur Mo, la formation de $MoSe_2$ à l'interface CZTSe/Mo forme un contact ohmique. Ces taux de recombinaisons élevés peuvent provenir de défauts dûs à une variation de composition ou de phases secondaires telles que ZnO par exemple. Les paramètres électriques des meilleures cellules de chaque échantillon mesurés à l'obscurité sont résumés dans le tableau 5.2.

Il peut être constaté que tous les paramètres électriques des cellules synthétisées sur FTO sont faibles comparés à ceux du Mo, exception faite de la R_{sh} qui est plus grande que celle mesurée sur Mo. Dans les deux cas, les résistances séries des cellules sont très élevées.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour comprendre les faibles rendements observés sur FTO. (1) Le caractère bloquant du FTO à la diffusion du Na dans le

Table 5.2 – Paramètres électriques des cellules déposées sur Mo et FTO. Les mesures à l'obscurité ont permi de calculer les valeurs de résistances et des courants de saturation. Le symbole # sert pour préciser que le courant de saturation a été obtenu avec le modèle à une diode.

	V_{oc} (mV)	J_{sc} ($mA.cm^{-2}$)	FF (%)	η(%)	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{sh} ($\Omega.cm^2$)	J_{01} ($A.cm^{-2}$)	J_{02} ($A.cm^{-2}$)	E_g (eV)
CZTSe/Mo	460	28.6	61	8.0	8	4.10^3	#	$2.5.10^{-7}$	1.03
CZTSe/FTO	290	18.2	43	2.3	8.4	2.10^5	$1.5.10^{-7}$	$1.5.10^{-6}$	1.07

précurseur a une influence non négligeable. Le Na a un effet bénéfique sur le V_{oc} et le FF, en améliorant considérablement la conductivité du CZTSe [219, 212, 220, 221]. (2) La diffusion probable de l'oxygène du TCO dans l'absorbeur

5.2.6 Conclusion

En résumé, nous avons étudié la croissance des matériaux kestérites sur des TCO notamment FTO et AZO. Dans la première partie, nous avons étudié l'impact du contact arrière sur la morphologie et la composition des précurseurs à la fois métalliques et soufrés. Il a été constaté que la morphologie des précurseurs métalliques n'était pas affectée par le contact arrière, tandis que les précurseurs soufrés présentaient des différences au niveau de la taille des grains : les grains étaient plus gros pour les dépôts réalisés sur TCO.

L'influence du contact arrière sur le recuit sélénisant a également été étudiée. Il a été démontré que la phase kestérite (CZTSe ou CZTSSe) était obtenue. La taille des grains des absorbeurs était plus faible sur les substrats TCO comparée à celle des grains des absorbeurs sur Mo. La très faible incorporation du Na lors des recuits de précurseurs sur TCO peut justifiée ces différences de taille de grains. Or il a été montré que le Na participe à la formation des gros grains.

Nous avons également montré que suivant le substrat utilisé, l'incorporation du Se pouvait être freinée si le substrat est chimiquement inerte vis-à-vis du Se. Qu'il s'agisse du CZTSe ou CZTSSe, la diffusion du Se était plus faible pour les absorbeurs déposés sur FTO que sur ceux déposés sur AZO. L'insertion d'une fine couche de ZnO entre la couche de FTO et le précurseur Cu-Zn-Sn-S permettait d'améliorer cette incorporation du Se. L'analyse par spectroscopir Raman du substrat FTO après le retrait de l'absorbeur a révélé un pic Raman correspond à du ZnO formé à l'interface entre l'absorbeur et le FTO. Cela suggère que des réactions ont eu lieu au contact arrière dont la compréhension nécessite des travaux plus approfondis.

Des cellules solaires bifaciales à base de CZTSe ont été réalisées pour la première fois, avec un rendement de 2.3% sur FTO. Plusieurs pistes restent à investiguer pour d'une part améliorer la qualité de l'absorbeur (cristallinité, suppression des phases

secondaires). De même aussi, l'interface avec FTO doit être optimisée pour améliorer le transport des charges. L'incorporation du Na est également une piste sérieuse pour l'obtention de cellules solaires de meilleures performances photovoltaïques.

Conclusion et perspectives

Travaux réalisés

L'objectif principal de cette thèse était d'étudier et de comprendre les relations entre les conditions de synthèse des kestérites CZTSSe, les propriétés des absorbeurs et leurs performances une fois intégrés dans le dispositif photovoltaïque. Les matériaux CZTSSe étaient fabriqués par un procédé en deux étapes, la première consistant à déposer le précurseur à température ambiante par co-pulvérisation cathodique ; et ensuite le précurseur est recuit sous atmosphère de chalcogènes afin de cristalliser la phase CZTSSe.

La première étape consistait à comprendre les mécanismes de formation du matériau en relation avec son processus de synthèse, plus particulièrement les paramètres de recuit. Nous nous sommes premièrement intéréssés aux précurseurs métalliques comme point de départ pour l'obtention de l'alliage de CZTSSe. L'étude du recuit sélénisant sur des précurseurs métalliques nous a permi de comprendre comment le Se diffusait dans la couche pendant le recuit, ainsi que les phases secondaires formées, notamment $SnSe_2$. Pour former l'alliage CZTSSe, nous avons essayé deux approches pour l'incorporation du S : le recuit sulfosélénisant une étape (A) (introduction simultanée du S et du Se pendant le recuit) et le recuit sulfosélénisant deux étapes (B) (recuit sélénisant puis recuit sulfurisant).

L'approche (A) s'est avérée infructueuse pour la réalisation d'absorbeurs CZTSSe à partir des précurseurs métalliques. Les couches après recuit présentaient des cavités attribuées à des contraintes créees entre des résidus de phases liquides de Sn n'ayant probablement pas réagi pendant le recuit avec la phase CZTSSe déjà cristallisée. L'approche (B) qui consistait à réaliser un recuit sulfurisant après un recuit sélénisant était plus intéressante dans la mesure où elle permettait d'avoir des couches denses et cristallisées de CZTSSe. Bien que cette approche ne favorisait pas une incorporation importante du S, des rendements dépassant 7% ont été atteints. Cependant cette approche faisait face un problème de reproductibilité, des difficultés à controler l'uniformité des couches .

Nous avons ensuite étudié la formation du CZTSSe à partir des précurseurs soufrés, suivis d'un recuit sous atmosphère de Se. Une étude détaillée du mécanisme de formation du CZTSSe ainsi que des phases binaires et ternaires a été réalisée en étudiant en fonction de la température (plus précisément la montée en température) les mécanismes de diffusion de chaque élément chimique. Cette étude a nécessité un

effort intense de caractérisation des matériaux à chaque étape des traitements thermiques en combinant les technique de DRX, GD-OES, de spectroscopie Raman sur les faces avant et arrières des couches après lift-off. Les résultats majeurs de cette étude comprenaient d'une part la mise en lumière d'une forte affinité entre le Sn et le Se. Cette affinité était une force motrice importante de la diffusion de Sn vers la surface pour former des binaires de $SnSe_2$ dès 350°C. En effet, il a été observé qu'en l'absence de vapeurs de Se, la diffusion de Sn vers la surface était fortement atténuée. Parallèlement aux phases de $SnSe_2$, des binaires de Cu_xSe apparaissant aussi dès 350°C. Il a également été observé par spectroscopie Raman la présence de CZTSe dès 350°C. D'autre part, un des points forts de cette étude de mécanismes de formation du CZTSSe a été l'étude simultanée des interfaces avant et arrière pour chaque température. Les caractérisations des faces arrières des couches ont permi de comprendre que le S présent dans le précurseur avait tendance à ségréger au contact arrière, induisant la formation du CZTS dès 450°C. En outre, les binaires soufrés tels que ZnS et SnS avaient aussi tendance à se former rapidement en face arrière. Enfin, nous avons clairement élucidé le mécanisme de formation de CZTSSe à partir des précurseurs soufrés qui peut être résumé comme ceci : dès la montée en température, les phases binaires soufrées, ainsi que CZTS commencent à se former au contact arrière du fait de la présence abondante du S ; parallèlement les vapeurs de Se réagissent à la surface pour former des binaires de $SnSe_x$, Cu_xSe et du CZTSe. L'augmentation de la température entraine une interdiffusion de ces phases de CZTSe et CZTS dans le volume du précurseur, ce qui donne la phase mixte CZTSSe. Des études de palier réalisées ont effectivement confirmé la formation progressive de l'alliage CZTSSe comme résultante d'une intermixion des phases distinctes de CZTS et CZTSe. De ces recherches ; des paramètres de recuit optimaux ont conduit à des cellules solaires avec plus de 7% de rendement avec des absorbeurs recuits à la température de 600°C pendant 45 min. Toutefois, ces cellules présentaient de fortes dispersions des paramètres électriques dûes à la présence de phases de $SnSe_2$ à la surface des cellules, lesquelles affectaient les résistances shunt de ces dernières.

Les conditions de recuit ayant été optimisées, nous avons exploré d'autres pistes d'amélioration des rendements qui étaient les suivantes : (i) améliorer le J_{sc} en augmentant l'épaisseur des précurseurs, (ii) améliorer le V_{oc} en incorporant plus de S via un recuit (S+Se), (iii) appliquer les traitements chimiques utilisés pour le CZTSe au CZTSSe.

Les travaux menés suivant la piste (i) à savoir améliorer le Jsc via l'augmentation de l'épaisseur ont conduit aux conclusions suivantes : les cellules provenant d'absorbeurs épais présentaient effectivement de meilleurs photocourants. Cependant, ces absorbeurs épais souffraient d'une ségrégation importante des phases de Zn(S,Se), $Sn(S,Se)_x$ tant en surface qu'au contact arrière qui diminuaient le FF, le V_{oc}. Des études statistiques ont par ailleurs révélé que du fait de la présence de ces phases indésirables, l'augmentation de l'épaisseur conduisait à une amélioration locale du J_{sc}. Afin de réduire au mieux ces hétérogénéités des paramètres électriques, nous

avons appliqué le recuit sulfosélénisant en une étape à ces précurseurs de différentes épaisseurs (ii). Effectivement, l'ajout du S pendant le recuit favorisait une meilleure diffusion du Se dans la couche (diminution du gradient [S]/([S]+[Se]) dans l'épaisseur), et par conséquent améliorait l'uniformité des paramètres électriques. En outre, le recuit mixte (S+Se) induisait également la prédominance des phases secondaires soufrées, particulièrement abondantes au contact arrière. En dépit de ces phases néfastes, les cellules ayant subi le recuit mixte (S+Se) avaient de meilleurs V_{oc}. Enfin, l'application des traitements de surface pour enlever les phases secondaires en surface a été un succès pour les absorbeurs CZTSe. En combinant les traitements à base de KCN(Cu_xSe), $(NH_4)_2S$ (SnSe), et $KMnO_4$+H_2SO_4 (ZnSe), des cellules à base de CZTSe ont atteint 8% de rendement. Ces traitements appliqués au CZTSSe étaient moins concluants. Ceci étant dû au fait que ces traitements étaient adaptés pour les phases de séléniures pures et par conséquent étaient inéfficaces s'il y'a des phases soufrées.

Enfin, la dernière partie de cette thèse consistait de développer une nouvelle architecture pour des cellules à base de CZTSe et CZTSSe en remplaçant le contact arrière de Mo, par un contact arrière transparent et conducteur (TCO), notamment SnO_2 :F (FTO) et ZnO :Al (AZO). L'objectif étant de limiter les instabilités entre le CZTSSe et le Mo. La synthèse d'absorbeurs CZTSe était réalisée au moyen de précurseurs purement métalliques, tandis que celle des absorbeurs CZTSSe utilisait des précurseurs soufrées. Il a été observé que le contact arrière à base de TCO influençait le dépôt du précurseur, surtout les soufrés et le recuit. Comparativement au Mo, tous les TCO se comportaient comme des barrières à la diffusion du Na, ce qui affectait la taille des grains de CZTS(e) après la sélénisation. En outre, suivant le TCO, l'incorporation du Se était différente. En effet, sur AZO, le Se diffusait aisément dans la couche de CZTSSe. Dans le cas du FTO, l'incorporation du Se était plus difficile. L'explication de cette faible diffusion du Se lors des recuits de précurseurs déposés sur FTO résidait dans le fait que le FTO ne réagissait pas avec le Se, comme c'était le cas du Mo et de AZO. Par ailleurs, nous avons décelé une phase de ZnO résultant d'une réaction entre CZTSe et FTO. Des cellules solaires ont été réalisées. Des résultats encourageants sur FTO ont été obtenus avec des absorbeurs CZTSe préparés à partir de précurseur métallique. Un rendement de 2.3% a été obtenu pour la première fois avec FTO. L'absence de Na dans l'absorbeur, dûe à un effet de barrière de la couche de FTO, ainsi que la présence potentielle de composés d'oxydes ou autres à l'interface constituent des voies d'amélioration de ces rendements.

Perspectives

En perspectives de cette thèse, plusieurs pistes se dessinent :

⋆ La voie de traitement chimique de surface semble prometteuse pour supprimer les phases secondaires à la surface et améliorer la jonction P-N. Nous envisageons

de modifier les formulations des solutions de sorte que celles-ci puissent également enlever les phases soufrées. Nous pourrons à nouveau les appliquer sur des absorbeurs de différentes épaisseurs et étudier leurs effets.

⋆ Le remplacement du Mo par des TCO est également une piste intéressante. La maitrise de la synthèse des kestérites sur ces matériaux nécessite une étude approfondie de l'influence du TCO sur la cristallisation de l'absorbeur. Particulièrement le substrat FTO dont la diffusion du Se semble limitée. Il est aussi nécessaire d'identifier quelles réactions se produisent à l'interface avec FTO, causant la formation de ZnO et potentiellement d'autres phases. En outre, d'autres TCO tels que ITO, peuvent être étudiés pour la fabrication des cellules kestérites sur TCO.

⋆ L'absence du Na dans l'absorbeur affecte la taille des grains ; nous devons développer des protocoles de traitements de recuit pour incorporer le sodium et étudier son impact sur l'absorbeur.

⋆ Nous avons fait face à des difficultés de caractérisation des profils de composition par GD-OES des absorbeurs sur TCO, principalement en raison de la présence de certains éléments à la fois dans l'absorbeur et le contact arrière (Sn, Zn). Des tests d'étalonnage réalisés sur un nombre statistiquement important d'échantillons permettraient de définir des paramètres de mesure adaptés à la caractérisation des profils de diffusion pour ces études.

6 Annexe A Spectrométrie de fluorescence

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse non destructive basée sur le phénomène de fluorescence X. Les atomes constituant la couche mince à analyser sont irradiés par des rayons X. L'ionisation de ces atomes provoque l'excitation des électrons au niveau de coeur (de la couche K) vers des niveaux de plus haute énergie (couche L ou M). L'atome est alors dans un état excité et instable. La desexcitation de l'atome se fait par la transition électronique de l'électron du niveau électronique de plus haute énergie vers le niveau électronique initial. Cette transition électronique s'accompagne de l'émission de photons X, dont l'énergie est propre à l'atome excité. L'intensité du signal émis par un élément présent dans une couche mince est proportionnelle à sa teneur dans la zone d'irradiation par les rayons X (poire d'interaction pouvant atteindre plusieurs micromètres de profondeur). Aussi, il est indispensable d'effectuer un étalonnage de l'appareil avec des couches minces dont la composition exacte est connue, afin de réaliser des analyses quantitatives des couches synthétisées.

7 Annexe B MEB/EDX

7.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse basée sur l'analyse des signaux émis lors de l'interaction électron-matière. Un faisceau d'électrons (électrons primaires) bombarde la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction des électrons primaires de haute énergie avec un atome conduit à plusieurs phénomènes :

- Electrons secondaires : un électron primaire cède une partie de son énergie à un électron faiblement lié de la bande de conduction de l'atome bombardé, ce qui provoque son éjection. Cet électron, appelé électron secondaire, peut être réémis et recueilli par les détecteurs du dispositif MEB.
- Electrons rétrodiffusés : ces électrons résultent de l'interaction quasi-élastique des électrons primaires du faisceau avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie.
- Le bombardement des électrons primaires peut provoquer l'éjection d'un électron des niveaux de coeur. L'atome se trouve alors dans un état excité. La desexcitation de l'atome, correspondant à un électron d'une couche supérieure qui vient combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté, peut se produire en émettant un photon X (fluorescence) ou en émettant un électron Auger.

Ainsi, les électrons rétrodiffusés, provenant d'une profondeur de plusieurs centaines de nanomètres, sont sensibles au contraste chimique, tandis que les électrons secondaires, de plus faible énergie et provenant d'une plus faible épaisseur de l'échantillon (10 à 50 nm de profondeur), sont sensibles au contraste topographique.

7.2 Analyse par Energie de dispersion de Rayons X

La composition des échantillons peut également être déterminée par spectroscopie d'énergie de dispersion de rayons X, basée sur la détection des photons X réémis par la désexcitation des atomes constitutifs de l'échantillon. L'énergie des photons X est caractéristique de l'atome excité. Comme en fluorescence X, l'intensité de la radiation émise est proportionnelle à la quantité d'éléments présents dans la « poire »

d'interaction (volume des trajectoires électroniques). La résolution spatiale est gouvernée par la pénétration et la diffusion du faisceau d'électrons dans le matériau comme cela est visible sur la figure 2.1. Cette résolution est fonction de la densité du matériau. Dans les conditions standards, il n'y a pas « une résolution spatiale », mais plusieurs selon le signal détecté. Dans le cas des analyses MEB et EDX, ce sont les électrons secondaitres qui sont collectés. La résolution spatiale est donc de quelques nanomètres.

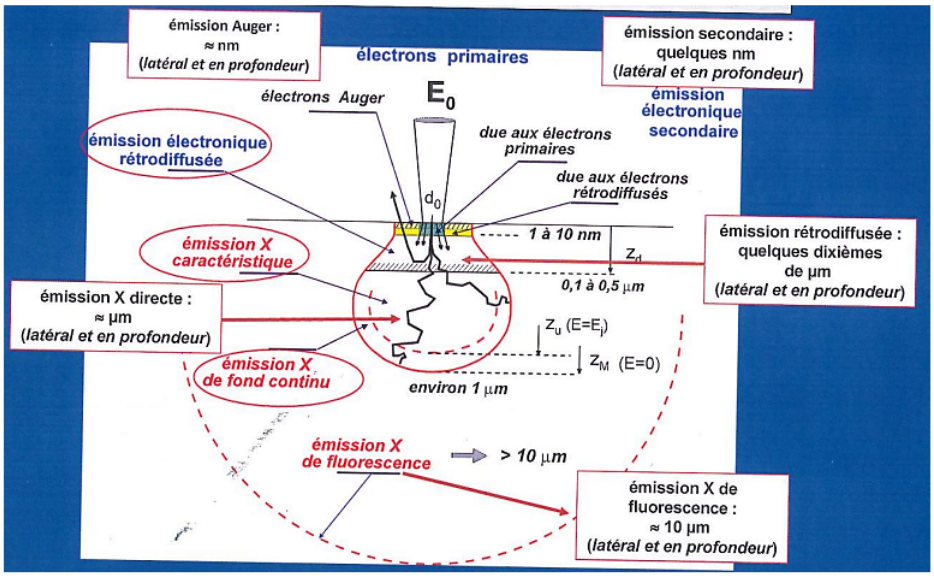


Figure 7.1 – Résolutions spatiales selon le signal détecté

8 Annexe C Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X (DRX) repose sur la diffusion cohérente d'un rayonnement X par un réseau cristallin comme représenté sur la figure 3.1. Les directions dans lesquelles les interfaces sont constructives sont définies par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \times sin\,(\theta) = n \times \lambda$$

où d_{hkl}est la distance interéticulaire [1], θest l'angle entre la direction incidente des rayons X et la famille de plan (hkl), n est l'ordre de diffraction et λest la longueur des rayons X incidents.

La diffraction de rayons X donne donc des informations sur les différentes phases cristallines présentes dans le matériau synthétisé, les orientations préférentielles des cristaux, la taille des cristallites, ainsi que de la présence de micro-contraintes.

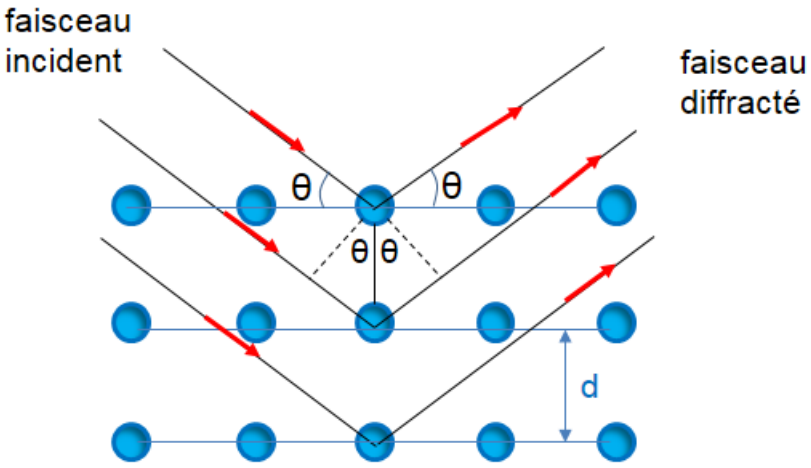


Figure 8.1 – Schéma explicatif d'une coupe de plans réticulaires passant par les centres des noeuds (cercles en bleu)

1. Distance entre deux plans cristallins (hkl)

9 Annexe D La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse de surface non destructive de haute résolution, basée sur la diffusion inélastique des photons. En effet, lorsqu'une lumière monochromatique de fréquence $\nu_0$éclaire un matériau, la plupart de la lumière est diffusée à la fréquence ν_0 (diffusion élastique), alors qu'une très petite fraction est diffusée à la fréquence $\nu_0 \pm \Delta_v$(diffusion inélastique). La diffusion élastique est la diffusion Rayleigh, alors que l'inélastique est la diffusion Raman. Chaque matériau a un ensemble de valeurs $\triangle_\nu$caractéristiques de la structure polyatomique et de la nature des liaisons chimiques qui le forment. La représentation des intensités de la lumière réfléchie en fonction de la différence d'énergie constitue un spectre Raman. Ce spectre est formé par une bande principale ou Rayleigh et deux bandes secondaires correspondant à la bande Raman Stokes et à la bande Raman anti-Stokes. Cependant, la diffusion Raman Stokes est environ 100 fois plus intense que la diffusion anti-Stokes, donc par simplicité l'analyse par spectroscopie Raman se réduit à l'étude de la bande Raman Stokes.

10 Annexe E Spectroscopie d'émission optique par décharge luminescente (GD-OES)

La méthode consiste en une analyse par érosion de la couche mince à analyser. Il s'agit donc d'une technique d'analyse destructive. L'appareillage est composé d'une source radio-fréquence, d'une anode et d'une cathode, d'un tube anodique, d'une chambre d'analyse, d'un plasma, d'un spectromètre optique et d'une pompe à vide. La figure 5.1 illustre le principe de fonctionnement d'une analyse GD-OES.

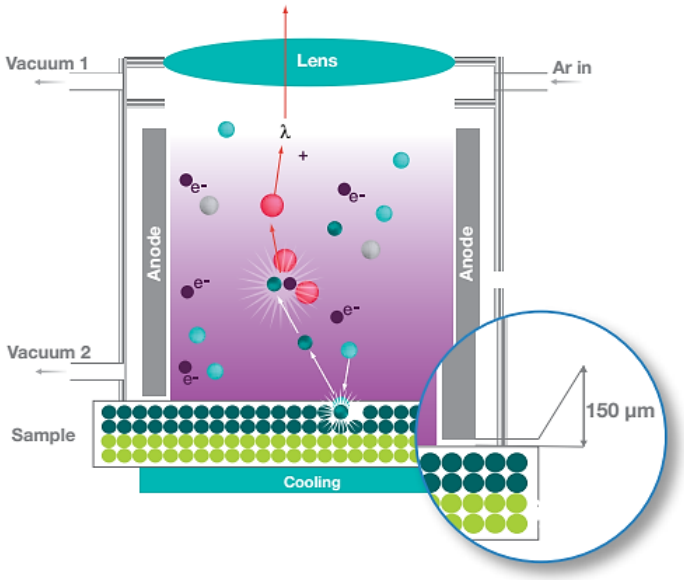


Figure 10.1 – Schéma explicatif du principe de fonctionnement d'une GD-OES [222]

L'échantillon est positionné sur la cathode du GD-OES, puis plaqué contre la chambre d'analyse. La chambre d'analyse est ensuite mise sous vide avant l'introduction d'argon, suivi du démarrage du plasma. Les ions du plasma sont accélérés vers la cathode et ont suffisamment d'énergie pour éroder le matériau de la couche mince. L'érosion de l'échantillon crée ainsi un cratère à sa surface. Les espèces pulvérisées pénètrent dans le plasma où elles sont excitées par collision. La désexcitation radiative des espèces excitées engendre l'émission de photons caractéristiques de l'élément. Ces

photons sont ensuite détectés et analysés en temps réel par le spectromètre optique ce qui permet d'obtenir un profil de composition en profondeur.

11 Annexe F Analyse structurale par DRX de l'effet du palier à 600°C

Dans le paragraphe 3.3 du chapitre 3, nous avons présenté l'influence du palier de recuit sur les propriétés électriques des cellules dont les absorbeurs ont été recuits à 600°C entre 15 min et 60 min. Dans cette partie, nous présentons les résultats des caractérisations DRX de ces absorbeurs.

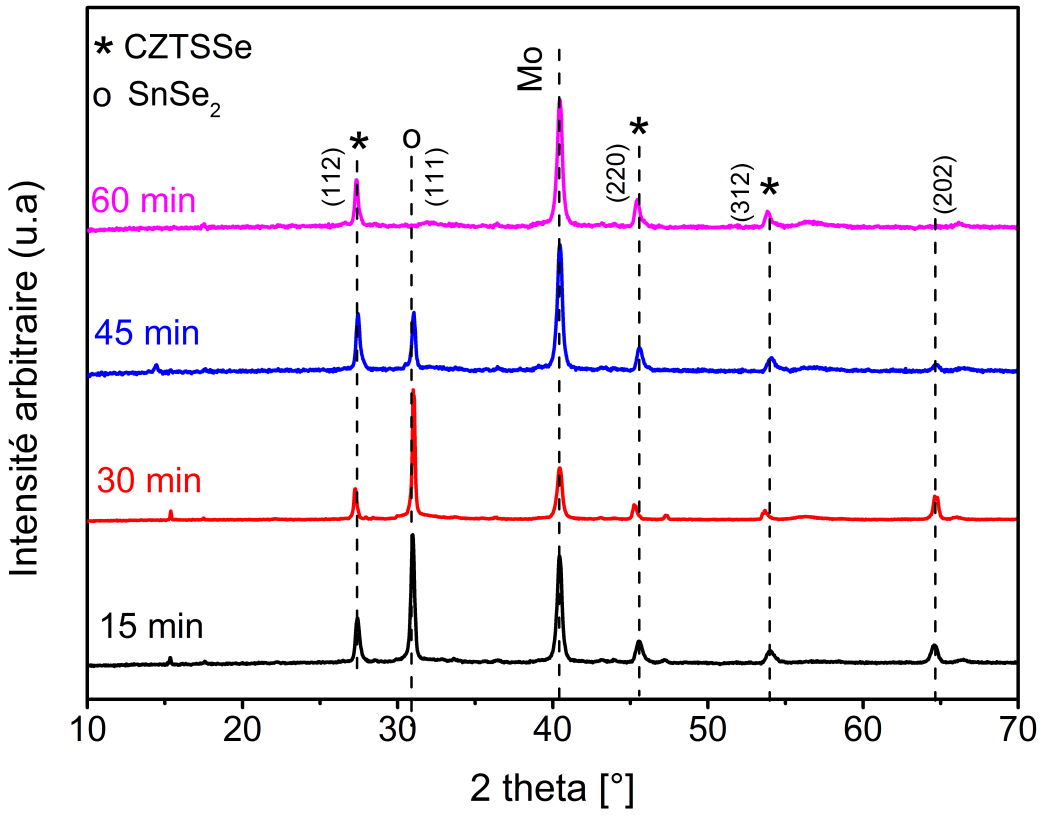


Figure 11.1 –

Les diffractogrammes correspondant à chaque palier sont reportés sur la figure E.1. La phase kestérite apparait pour tous les paliers. Au bout de 15 min de recuit, la solution solide CZTSSe est déjà bien homogène (absence de dédoublement de pics (112)). Les intensités des pics (111) des phases de $SnSe_2$ diminuent avec le palier. Il est possible qu'au bout de 60 min de recuit, les binaires de $SnSe_2$ se décomposent suivant l'équation E3.1. du fait de la pression partielle de Se décroissante. Dans ce cas de figure, les phases de SnSe formées se volatiliseraient.

12 Annexe G Le recuit mixte S et Se (une étape) : une solution pour réduire la formation des phases de $SnSe_2$?

Dans le chapitre trois (section1.3.1), nous avons noté que les cellules solaires à base d'absorbeurs CZTSSe sélénisés présentaient des variations de performances significatives sur un même échantillon, notamment la distribution surfacique inhomogène des phases de $SnSe_2$. Plus précisément, ces plaquettes de $SnSe_2$ étaient systématiquement détectées en majorité au centre de l'échantillon qu'au bord de celui ci, comme illustré sur la figure F.1. Le fait que les phases de $SnSe_2$ soient plus concentrées au centre de l'échantillon pourrait résulter d'une diffusion non uniforme du Se pendant le recuit. Les creusets étant situés aux coins de l'échantillon (carré de 2.5 x 2.5 cm^2), il est possible que la pression partielle de Se soit plus importante proche des creusets (et donc aux bords de l'échantillon) que loin des creusets.

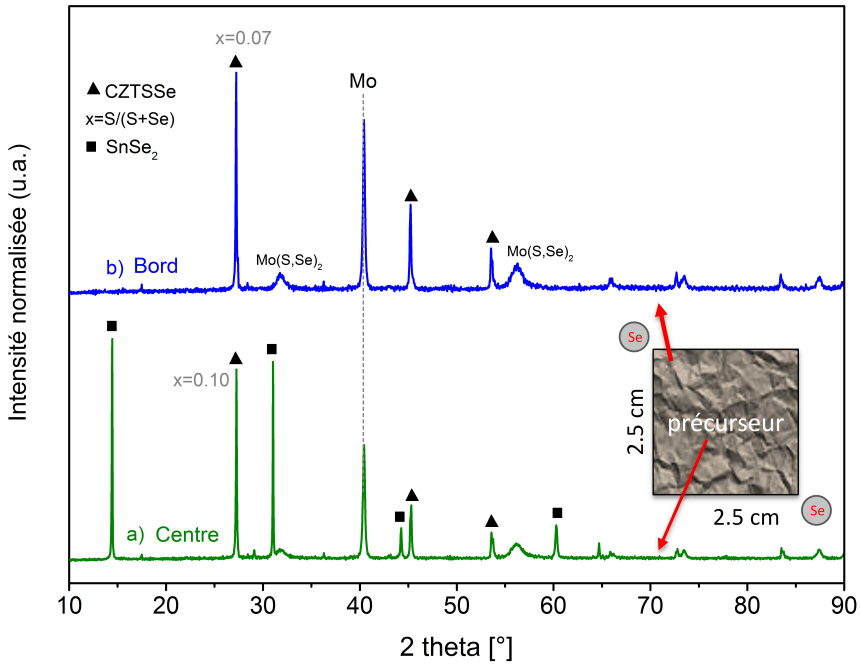


Figure 12.1 – Diffractogramme de rayons X des échantillons recuit sous atmosphère Se ,a) au centre et b) au bord de l'échantillon

Comme le montre les résultats de DRX d'un même échantillon au bord et au centre de la figure F.1, des phases de $SnSe_2$ sont présentes au centre(a) et absentes au

bord(b). En outre, une variation de 30% du ratio S/(S+Se) de la phase CZTSSe entre le bord et le centre est constatée.

Pour réduire cette variation du ratio S/(S+Se) entre le bort et le centre de l'échantillon, du S a été rajouté sous forme de poudre (20 mg de S) en plus des billes de Se (60 mg) dans les creusets tout en conservant les conditions de dépôt du précurseur identiques.

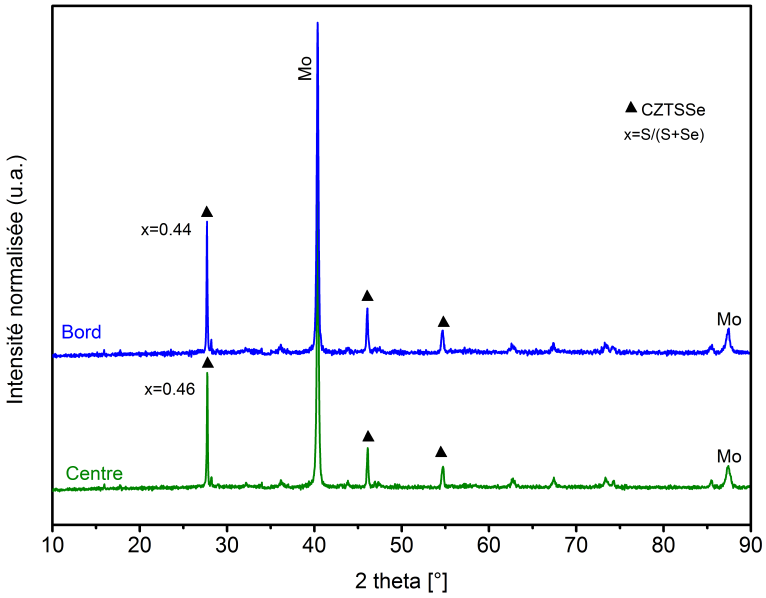


Figure 12.2 – Diffractogrammes (effectués au centre et au bord d'un même échantillon) d'un précurseur recuit sous atmosphère S+Se. L'épaisseur du précurseur est de 0.8 µm

La figure F.2 représente les diffractogrammes d'un absorbeur recuit dans dans conditions de l'échantillon identiques à celles de la figure E.1 à la seule différence que du soufre a été rajouté pendant le recuit. Il est clair que l'ajout du S pendant le recuit a un affet bénéfique sur la composition de l'absorbeur. Les phases de $SnSe_2$ sont moins présentes (du moins ne sont pas détectées par DRX), et les variations du taux S/(S+Se) dans la phase de CZTSSe entre le bord et le centre sont seulement de 4%. Ces observations corroborent l'hypothèse précédente selon laquelle la distribution du Se dans la boite graphite n'était pas uniforme. L'ajout du S a pour effet d'homogénéiser les espèces gazeuses dans la boite. Il en résulte une couche de CZTSSe dont la composition en anions est plus uniforme en surface. Des observations similaires ont déjà été reportées pour les chalcopyrites : Nagoya et al. ont observé que l'ajout de S améliorait la qualité de la jonction p-n pour des sous-modules de CIGSSe via la passivation de la surface et des joints de grains [223]. Grâce au S présent pendant le recuit, nous avons résolu les problèmes de non homogénéité des chalcogènes S et Se à la surface des absorbeurs.

13 Annexe H DRX en incidence rasanted'absorbeurs recuits suivant le type d'atmosphère

La figure 7.1 représente les diffractogrammes complets (voir chapitre 4, figure 4.3) d'absorbeurs recuits suivant le type d'atmosphère. L'angle d'incidence est $\omega = 0.5°$.

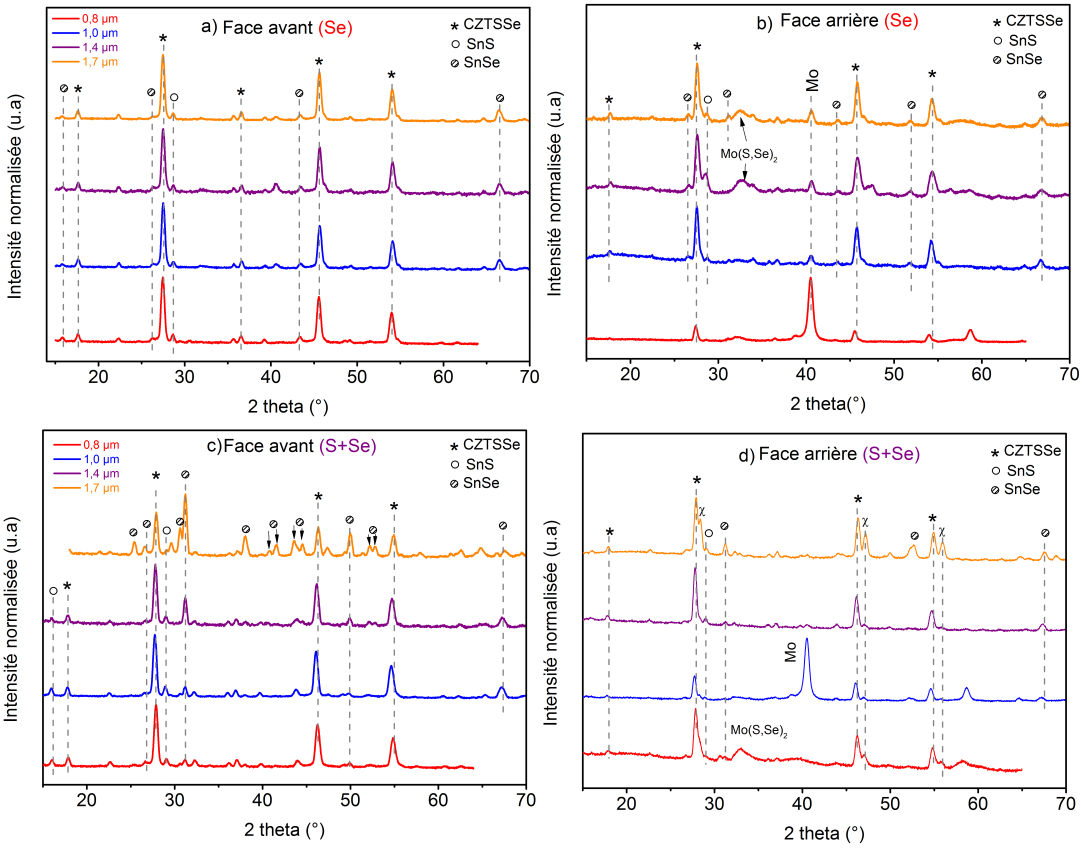


Figure 13.1 – Diffractogrammes en incidence rasante des absorbeurs recuits sous atmosphère de Se pure (a-b) et atmosphère mixte (S+Se) (c-d).

SnSe (PDF 00-048-1224), SnS (01-089-2755).

14 Annexe I Spectres Raman fittésavec une fonction de Lorentz

Les spectres Raman mentionnés au chapitre 3, à la figure 3.20 sont représentés ci-dessous avec une meilleure précision sur la position des pics après avoir été fitté avec une fonction de Lorentz.

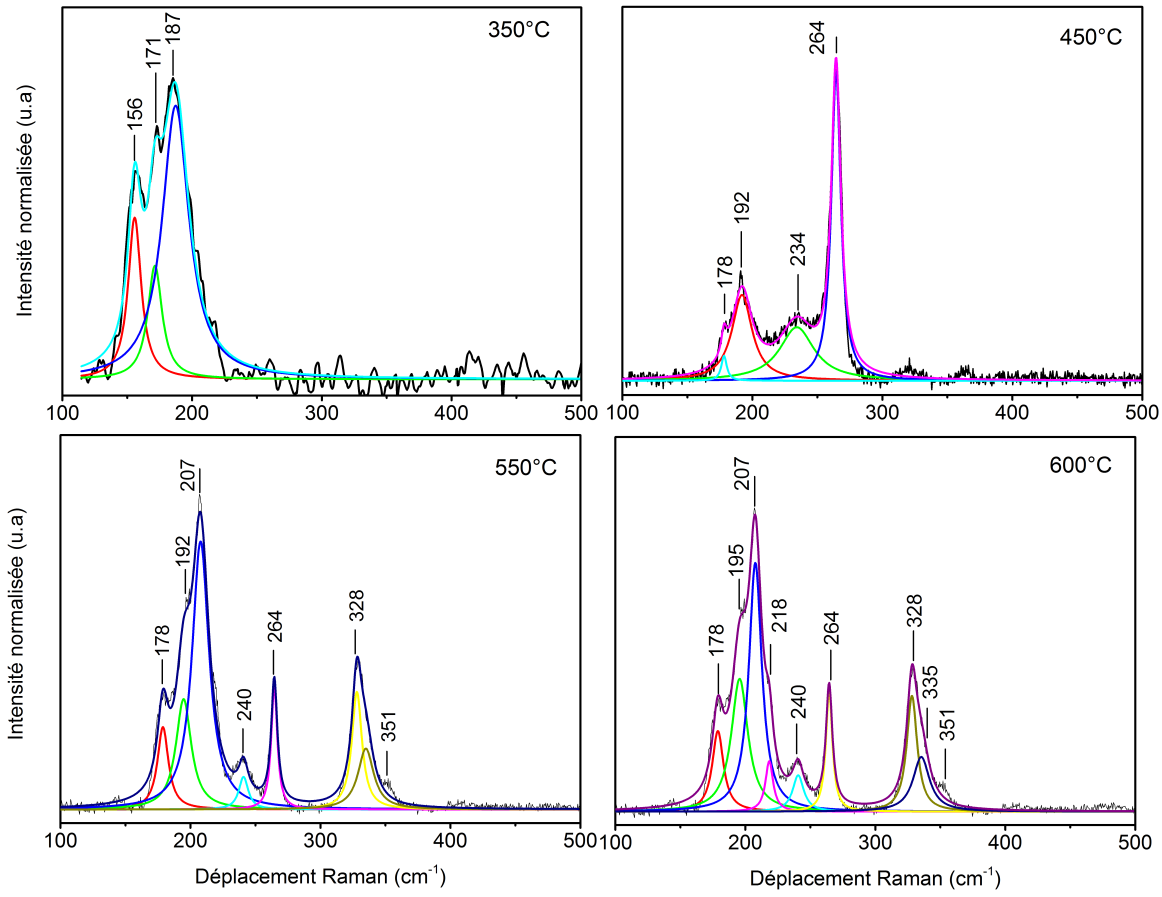


Figure 14.1 – Spectres Raman en face avant illustrant les différents pics obtenus après un fit avec une fonction de Lorentz

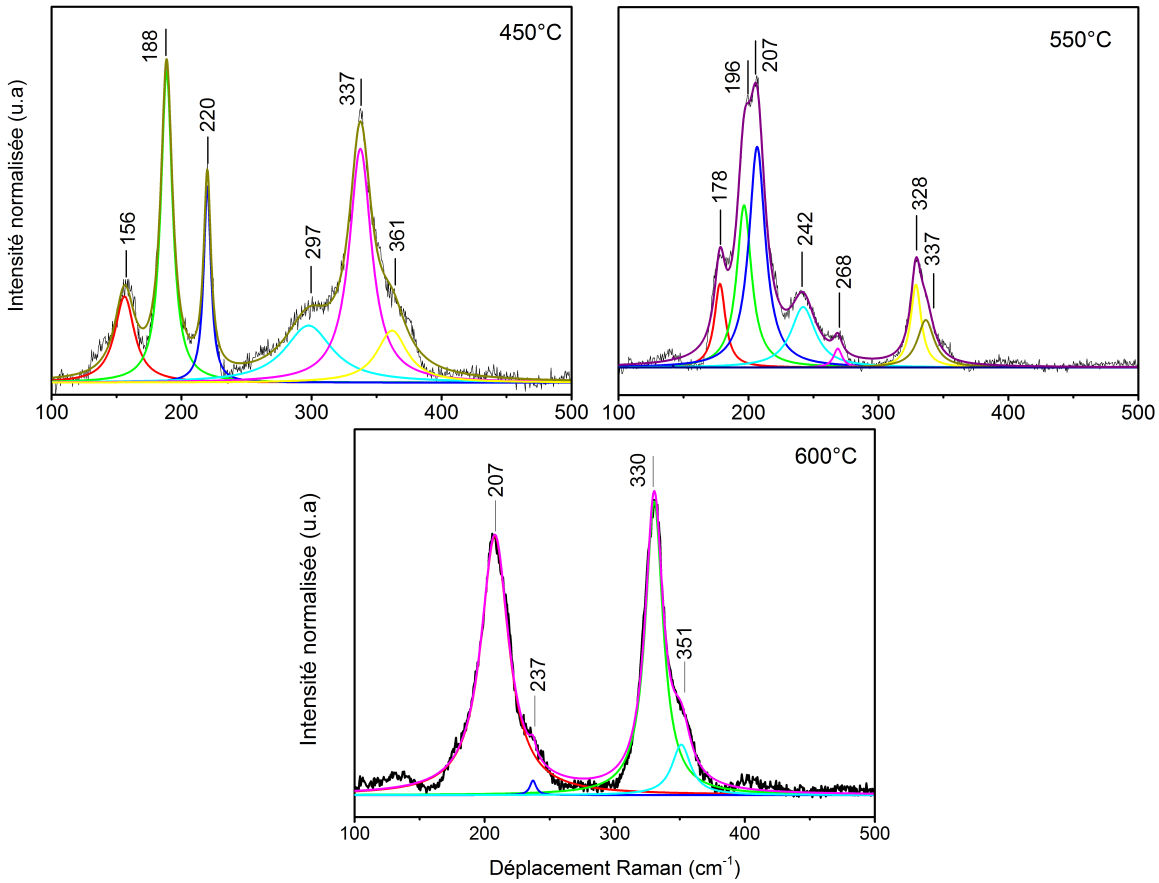


Figure 14.2 – Spectres Raman en face arrière illustrant les différents pics obtenus après un fit avec une fonction de Lorentz

Le tableau ci-dessous récapitule les positions ainsi que leurs pics Raman correspondants.

Table 14.1 – Positions des pics Raman associées à leurs composés correspondants

Phases	Cu_xSe	SnSe	$SnSe_2$	SnS	ZnS	Cu_2SnS_3	CZTSe	CZTS	CZTSSe
Positions Raman (cm^{-1})	264-268	108, 130, 150	119, 185-188,	218-220	351	297	178, 192-197, 230-233, 243	338, 351,	207, 328

Bibliographie

[1] "Technology Roadmap : Solar Photovoltaic Energy 2014-Edition,"

[2] G. Zoppi, I. Forbes, R. W. Miles, P. J. Dale, J. J. Scragg, and L. M. Peter, "$Cu_2ZnSnSe_4$ thin film solar cells produced by selenisation of magnetron sputtered precursors," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 17, no. 5, pp. 315–319, 2009.

[3] H. Yoo and J. Kim, "Growth of $Cu_{2<sub/>znsns<sub>4}$ Films by Sputtering with Post-Sulfurization," *AIP Conference Proceedings*, vol. 1399, pp. 157–158, Dec. 2011.

[4] N. Moritake, Y. Fukui, M. Oonuki, K. Tanaka, and H. Uchiki, "Preparation of Cu_2ZnSnS_4 thin film solar cells under non-vacuum condition," *physica status solidi (c)*, vol. 6, no. 5, pp. 1233–1236, 2009.

[5] K. Tanaka, N. Moritake, and H. Uchiki, "Preparation of Cu_2ZnSnS_4 thin films by sulfurizing sol–gel deposited precursors," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, no. 13, pp. 1199–1201, 2007.

[6] I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W.-C. Hsu, A. Goodrich, and R. Noufi, "Co-evaporated $Cu_2ZnSnSe_4$ films and devices," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 101, pp. 154–159, June 2012.

[7] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, and D. B. Mitzi, "Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency," *Advanced Energy Materials*, vol. 4, p. 1301465, May 2014.

[8] "La COP 21 petit résumé,"

[9] "Renewables 2015 Global Status Report."

[10] I. I. E. Agency, "2015 Snapshot of Global Photovoltaic Markets," 2015.

[11] "As European Solar Installations Slow, China, US and Japan Lead Global Installed PV Capacity in 2016, IHS Says | IHS Online Newsroom."

[12] "Les avis de l'ADEME," *http ://www.presse.ademe.fr/2016/01/solaire-photovoltaique-lavis-de-lademe.html*, Apr. 2016. http ://www.presse.ademe.fr/2016/01/solaire-photovoltaique-lavis-de-lademe.html.

[13] J. Jean, P. R. Brown, R. L. Jaffe, T. Buonassisi, and V. Bulović, "Pathways for solar photovoltaics," *Energy & Environmental Science*, vol. 8, pp. 1200–1219, Apr. 2015.

[14] mzentgraad, "Fraunhofer ISE publishes "Photovoltaics Report" — Fraunhofer ISE."

[15] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (Version 45)," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 23, pp. 1–9, Jan. 2015.

[16] "PVinsights : Solar Photovoltaic (Polysilicon wafer cell and panel) Prices and Research Reports."

[17] "Price index."

[18] Author, "New analysis : Thin-film PV catches up in solar technologies race."

[19] C. S. Tao, J. Jiang, and M. Tao, "Natural resource limitations to terawatt-scale solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 3176–3180, Dec. 2011.

[20] A. Feltrin and A. Freundlich, "Material considerations for terawatt level deployment of photovoltaics," *Renewable Energy*, vol. 33, pp. 180–185, Feb. 2008.

[21] V. Fthenakis, "Sustainability of photovoltaics : The case for thin-film solar cells," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, pp. 2746–2750, Dec. 2009.

[22] G. Phipps, C. Mikolajczak, and T. Guckes, "Indium and Gallium : long-term supply," *Renewable Energy Focus*, vol. 9, pp. 56–59, July 2008.

[23] "US Geological Survey 2016."

[24] A. Faujas, "L'indium plus résistant que l'or," *Le Monde.fr*, Oct. 2011.

[25] M. Buchert, "Recycling raw materials from waste electronic equipment," 2012.

[26] J. S. Britt, R. Huntington, J. VanAlsburg, S. Wiedeman, and M. E. Beck, "Cost Improvement for Flexible CIGS-Based Product," in *2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference*, vol. 1, pp. 388–391, May 2006.

[27] J. Kim, H. Hiroi, T. K. Todorov, O. Gunawan, M. Kuwahara, T. Gokmen, D. Nair, M. Hopstaken, B. Shin, Y. S. Lee, W. Wang, H. Sugimoto, and D. B. Mitzi, "High Efficiency Cu2znsn(S,Se)4 Solar Cells by Applying a Double In2s3/CdS Emitter," *Advanced Materials*, vol. 26, pp. 7427–7431, Nov. 2014.

[28] T. Minemoto, T. Matsui, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Uenoyama, and M. Kitagawa, "Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 67, pp. 83–88, Mar. 2001.

[29] R. Scheer and H.-W. Schock, "Thin film material properties," in *Chalcogenide photovoltaics*, p. 200, Wiley VCH, 2009.

[30] R. Haight, A. Barkhouse, O. Gunawan, B. Shin, M. Copel, M. Hopstaken, and D. B. Mitzi, "Band alignment at the Cu_2ZnSn (SxSe1- x) $_4$/CdS interface," *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 253502, 2011.

[31] M. Courel, F. A. Pulgarín-Agudelo, J. A. Andrade-Arvizu, and O. Vigil-Galán, "Open-circuit voltage enhancement in CdS/$Cu_2ZnSnSe_4$-based thin film solar cells : A metal–insulator–semiconductor (MIS) performance," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 149, pp. 204–212, May 2016.

[32] A. Walsh, S. Chen, S.-H. Wei, and X.-G. Gong, "Kesterite Thin-Film Solar Cells : Advances in Materials Modelling of Cu<usb>2</sub>$ZnSnS_4$," *Advanced Energy Materials*.

[33] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S. H. Wei, "Crystal and electronic band structure of CuZnSnX (X= S and Se) photovoltaic absorbers : First-principles insights," *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 041903, 2009.

[34] S. Chen, A. Walsh, J.-H. Yang, X. G. Gong, L. Sun, P.-X. Yang, J.-H. Chu, and S.-H. Wei, "Compositional dependence of structural and electronic properties of $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ alloys for thin film solar cells," *Physical Review B*, vol. 83, p. 125201, Mar. 2011.

[35] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S. H. Wei, "Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI 2 compounds," *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 165211, 2009.

[36] K. Ito and T. Nakazawa, "Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 27, pp. 2094–2097, 1988.

[37] C. P. Chan, H. Lam, and C. Surya, "Preparation of Cu2znsns4 films by electrodeposition using ionic liquids," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 2, pp. 207–211, 2010.

[38] W. Xinkun, L. Wei, C. Shuying, L. Yunfeng, and J. Hongjie, "Photoelectric properties of Cu2znsns4 thin films deposited by thermal evaporation," *Journal of Semiconductors*, vol. 33, no. 2, pp. 1–4, 2012.

[39] S. Chen, L.-W. Wang, A. Walsh, X. G. Gong, and S.-H. Wei, "Abundance of CuZn + SnZn and 2cuzn + SnZn defect clusters in kesterite solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 101, pp. 223901–223901–4, Nov. 2012.

[40] K. Biswas, S. Lany, and A. Zunger, "The electronic consequences of multivalent elements in inorganic solar absorbers : Multivalency of Sn in Cu2znsns4," *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 201902, May 2010.

[41] D. Han, Y. Y. Sun, J. Bang, Y. Y. Zhang, H.-B. Sun, X.-B. Li, and S. B. Zhang, "Deep electron traps and origin of p-type conductivity in the earth-abundant solar-cell material Cu_{2}ZnSnS_{4}," *Physical Review B*, vol. 87, p. 155206, Apr. 2013.

[42] S. Chen, A. Walsh, X.-G. Gong, and S.-H. Wei, "Classification of Lattice Defects in the Kesterite Cu2znsns4 and Cu2znsnse4 Earth-Abundant Solar Cell Absorbers," *Advanced Materials*, pp. n/a–n/a, 2013.

[43] G. Altamura and J. Vidal, "Impact of minor phases on the performances of CZTSSe thin film solar cells.," *Chemistry of Materials*, May 2016.

[44] R. Noufi, R. Axton, C. Herrington, and S. K. Deb, "Electronic properties versus composition of thin films of CuInSe2," *Applied Physics Letters*, vol. 45, pp. 668–670, Sept. 1984.

[45] S. Delbos, "Këwhile thin films for photovoltaics : a review," *EPJ Photovoltaics*, vol. 3, p. 35004, Aug. 2012.

[46] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang, and S. Guha, "The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011.

[47] A. Khare, B. Himmetoglu, M. Cococcioni, and E. S. Aydil, "First principles calculation of the electronic properties and lattice dynamics of Cu2znsn(S1-xSex)4," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, pp. 123704–123704–8, June 2012.

[48] C. J. Hages, M. J. Koeper, and R. Agrawal, "Optoelectronic and material properties of nanocrystal-based CZTSe absorbers with Ag-alloying," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 145, Part 3, pp. 342–348, Feb. 2016.

[49] W. Li, X. Liu, H. Cui, S. Huang, and X. Hao, "The role of Ag in (Ag,Cu)2znsns4 thin film for solar cell application," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 625, pp. 277–283, Mar. 2015.

[50] Y. Yang, "Tuning the band gap of CZTSSe thin films via lithium alloying," *Applied materials and interface*, 2016.

[51] S. Giraldo, M. Neuschitzer, T. Thersleff, S. López-Marino, Y. Sánchez, H. Xie, M. Colina, M. Placidi, P. Pistor, V. Izquierdo-Roca, K. Leifer, A. Pérez-Rodríguez, and E. Saucedo, "Large Efficiency Improvement in Cu $_2$ ZnSnSe $_4$ Solar Cells by Introducing a Superficial Ge Nanolayer," *Advanced Energy Materials*, vol. 5, pp. n/a–n/a, Nov. 2015.

[52] Z. Su, J. M. R. Tan, X. Li, X. Zeng, S. K. Batabyal, and L. H. Wong, "Cation Substitution of Solution-Processed Cu_2ZnSnS_4 Thin Film Solar Cell with over 9% Efficiency," *Advanced Energy Materials*, vol. 5, pp. n/a–n/a, Oct. 2015.

[53] C. J. Hages, S. Levcenco, C. K. Miskin, J. H. Alsmeier, D. Abou-Ras, R. G. Wilks, M. Bär, T. Unold, and R. Agrawal, "Improved performance of Ge-alloyed CZTGeSSe thin-film solar cells through control of elemental losses,"

Progress in Photovoltaics : Research and Applications, vol. 23, pp. 376–384, Mar. 2015.

[54] S. Bag, "Hydrazine-processed Ge-substituted CZTSe solar cell," *Chem. Mater*, vol. 24, p. 4588, 2012.

[55] Q. Guo, G. M. Ford, W.-C. Yang, C. J. Hages, H. W. Hillhouse, and R. Agrawal, "Enhancing the performance of CZTSSe solar cells with Ge alloying," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 105, pp. 132–136, Oct. 2012.

[56] G. Altamura, *Development of CZTSSe thin films based solar cells*. PhD thesis, grenoble, Grenoble, 2014.

[57] A. Redinger and S. Siebentritt, "Loss mechanims in kesterite solar cells," in *Copper Zinc Tin Sulfide-based thin films solar cells*, Shinshu University, Nagano Japon : Kentaro Ito, wiley ed., 2015.

[58] A. Polizzotti, I. L. Repins, R. Noufi, S.-H. Wei, and D. B. Mitzi, "The state and future prospects of kesterite photovoltaics," *Energy & Environmental Science*, Sept. 2013.

[59] T. K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, and D. B. Mitzi, "Beyond 11% Efficiency : Characteristics of State-of-the-Art Cu2znsn(S,Se)4 Solar Cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 3, no. 1, pp. 34–38, 2013.

[60] D. A. R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, and D. B. Mitzi, "Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed Cu2znsn(Se,S)4 solar cell," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 20, no. 1, pp. 6–11, 2012.

[61] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi, "19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe 2 solar cell with 81.2% fill factor," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 16, no. 3, pp. 235–239, 2008.

[62] L. Yin, "Limitations factors of the performance of kesterite CZTS thin films solar cells studied by defects characterizations," *RSC Advances*, vol. 5, p. 40369, 2015.

[63] O. Gunawan, T. Gokmen, and D. B. Mitzi, "Devices characteristics in hydrazine-processed CZTSSe," in *Copper Zinc Tin Sulfide-based thin films solar cells*, Shinshu University, Nagano Japon : Kentaro Ito, wiley ed., 2015.

[64] O. Gunawan, T. Gokmen, and D. B. Mitzi, "Suns-VOC characteristics of high performance kesterite solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 116, p. 084504, Aug. 2014.

[65] I. Olekseyuk, I. Dudchak, and L. Piskach, "Phase equilibria in the Cu2s–ZnS–SnS2 system," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 368, pp. 135–143, 2004.

[66] L. Choubrac, *Cristallochimie de composés dérivés de Cu_2ZnSn_4 pour des applications photovoltaïques*. PhD thesis, Université de Nantes, Nantes, 2014.

[67] L. Vauche, *Process development and scale-up for low-cost high-efficiency kesterite thin film photovoltaics*. PhD thesis, D'Aix-Marseille.

[68] V. Chawla and B. Clemens, "Effect of composition on high efficiency CZTSSe devices fabricated using co-sputtering of compound targets," in *2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 002990–002992, June 2012.

[69] S. Temgoua, R. Bodeux, N. Naghavi, and S. Delbos, "Effects of $SnSe_2$ secondary phases on the efficiency of $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ based solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 582, pp. 215–219, May 2015.

[70] W.-C. Hsu, I. Repins, C. Beall, C. DeHart, G. Teeter, B. To, Y. Yang, and R. Noufi, "The effect of Zn excess on kesterite solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 113, pp. 160–164, June 2013.

[71] M. Mousel, A. Redinger, R. Djemour, M. Arasimowicz, N. Valle, P. Dale, and S. Siebentritt, "HCl and Br2-MeOH etching of Cu2znsnse4 polycrystalline absorbers," *Thin Solid Films*.

[72] J. H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B. L. Ballard, and P. K. Predecki, "Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 260, pp. 26–31, May 1995.

[73] P. M. P. Salomé, J. Malaquias, P. A. Fernandes, and A. F. d. Cunha, "Mo bilayer for thin film photovoltaics revisited," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 43, no. 34, p. 345501, 2010.

[74] K. Wang, B. Shin, K. B. Reuter, T. Todorov, D. B. Mitzi, and S. Guha, "Structural and elemental characterization of high efficiency Cu2znsns4 solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 051912, 2011.

[75] J. J. Scragg, J. T. Wätjen, M. Edoff, T. Ericson, T. Kubart, and C. Platzer-Björkman, "A Detrimental Reaction at the Molybdenum Back Contact in Cu2znsn(S,Se)4 Thin-Film Solar Cells," *Journal of the American Chemical Society*, Nov. 2012.

[76] B. Shin, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. Jay Chey, and S. Guha, "Control of an interfacial MoSe2 layer in Cu2znsnse4 thin film solar cells : 8.9% power conversion efficiency with a TiN diffusion barrier," *Applied Physics Letters*, vol. 101, pp. 053903–053903–4, July 2012.

[77] S. López-Marino, M. Placidi, A. Pérez-Tomás, J. Llobet, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, A. Fairbrother, M. Espíndola-Rodríguez, D. Sylla, A. Pérez-Rodríguez, and E. Saucedo, "Inhibiting the absorber/Mo-back contact decomposition reaction in Cu2znsnse4 solar cells : the role of a ZnO intermediate

nanolayer," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, pp. 8338–8343, July 2013.

[78] F. Zhou, "Improvement of Jsc in CZTS solar cells by using a thin carbon intermediate layer at the CZTS/Mo interface," *Applied materials and interface*, vol. 7, p. 22868.

[79] A. Nagoya, R. Asahi, and G. Kresse, "First-principles study of Cu2znsns4 and the related band offsets for photovoltaic applications," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 23, p. 404203, Oct. 2011.

[80] M. Bär, "Cliff-like conduction band offset and KCN-induced recombination barrier enhancement at the CdS/CZTS thin film solar cell heterojunction," *Applied Physics Letters*, vol. 99, p. 222105, 2011.

[81] J. J. Scragg, P. J. Dale, D. Colombara, and L. M. Peter, "Thermodynamic Aspects of the Synthesis of Thin-Film Materials for Solar Cells.," *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 2012.

[82] A. Weber, R. Mainz, and H. W. Schock, "On the Sn loss from thin films of the material system Cu–Zn–Sn–S in high vacuum," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 013516, Jan. 2010.

[83] S. Chen, J. H. Yang, X. G. Gong, A. Walsh, and S. H. Wei, "Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu(2)ZnSnS(4)," *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 24, p. 245204, 2010.

[84] T. Maeda, S. Nakamura, and T. Wada, "First Principles Calculations of Defect Formation in In-Free Photovoltaic Semiconductors Cu2znsns4 and Cu2znsnse4," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, p. 04DP07, 2011.

[85] J. F. Guillemoles, "Stability of Cu(In,Ga)Se2 solar cells : a thermodynamic approach," *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 338–345, Feb. 2000.

[86] J. J. Scragg, T. Ericson, T. Kubart, M. Edoff, and C. Platzer-Björkman, "Chemical Insights into the Instability of Cu_2ZnSnS_4 Films during Annealing," *Chemistry of Materials*, vol. 23, pp. 4625–4633, Oct. 2011.

[87] A. Redinger, D. M. Berg, P. J. Dale, and S. Siebentritt, "The Consequences of Kesterite Equilibria for Efficient Solar Cells," *Journal of the American Chemical Society*, p. 156, 2011.

[88] H. Katagiri, "Cu_2ZnSnS_4 thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 480, pp. 426–432, 2005.

[89] K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W. S. Maw, H. Araki, K. Oishi, and H. Katagiri, "Cu_2ZnSnS_4-type thin film solar cells using abundant materials," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 5997–5999, 2007.

[90] M. E. Erkan, V. Chawla, I. Repins, and M. A. Scarpulla, "Interplay between surface preparation and device performance in CZTSSe solar cells : Effects of KCN and NH4oh etching," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 136, pp. 78–85, May 2015.

[91] G. Y. Kim, W. Jo, K. D. Lee, H.-S. Choi, J. Y. Kim, H.-Y. Shin, T. T. T. Nguyen, S. Yoon, B. S. Joo, M. Gu, and M. Han, "Optical and surface probe investigation of secondary phases in Cu2znsns4 films grown by electrochemical deposition," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 139, pp. 10–18, Aug. 2015.

[92] G. Y. Kim, J. R. Kim, W. Jo, K. D. Lee, J. Y. Kim, T. T. T. Nguyen, and S. Yoon, "Effects of Cu2-xS phase removal on surface potential of Cu2znsns4 thin-films grown by electroplating," *Current Applied Physics*, vol. 14, pp. 1665–1668, Dec. 2014.

[93] T. Tanaka, T. Sueishi, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, K. M. Yu, and W. Walukiewicz, "Existence and removal of Cu2se second phase in coevaporated Cu2znsnse4 thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, p. 053522, Mar. 2012.

[94] M. Buffière, "Recombination stability in polycristalline CZTSe thin films," *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, no. 39, 2013.

[95] M. Buffière, "KCN chemical etch for interface engineering in CZTSe solar cells," *ACS Applied Materials & Interfaces*, no. 7, p. 14690, 2015.

[96] M. Buffière, A.-A. E. Mel, N. Lenaers, G. Brammertz, A. E. Zaghi, M. Meuris, and J. Poortmans, "Surface Cleaning and Passivation Using (NH4)2s Treatment for Cu(In,Ga)Se2 Solar Cells : A Safe Alternative to KCN," *Advanced Energy Materials*, vol. 5, pp. n/a–n/a, Mar. 2015.

[97] H. Xie, Y. Sánchez, S. López-Marino, M. Espíndola-Rodríguez, M. Neuschitzer, D. Sylla, A. Fairbrother, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, and E. Saucedo, "Impact of Sn(S,Se) Secondary Phases in $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ Solar Cells : a Chemical Route for Their Selective Removal and Absorber Surface Passivation," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, pp. 12744–12751, Aug. 2014.

[98] A. Fairbrother, E. García-Hemme, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, F. A. Pulgarín-Agudelo, O. Vigil-Galán, A. Pérez-Rodríguez, and E. Saucedo, "Development of a Selective Chemical Etch To Improve the Conversion Efficiency of Zn-Rich Cu2znsns4 Solar Cells," *J. Am. Chem. Soc.*, 2012.

[99] S. López-Marino, Y. Sánchez, M. Placidi, A. Fairbrother, M. Espindola-Rodríguez, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, J. López-García, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, and E. Saucedo, "ZnSe Etching of Zn-Rich $Cu_2ZnSnSe_4$: An Oxidation Route for Improved Solar-Cell Efficiency," *Chemistry – A European Journal*, vol. 19, pp. 14814–14822, Oct. 2013.

[100] Y. Ogawa, A. Jäger-Waldau, T. H. Hua, Y. Hashimoto, and K. Ito, "Proceedings of the Seventh International Conference on Solid Films and SurfacesInfluence of KCN treatment on CuInS2 thin films," *Applied Surface Science*, vol. 92, pp. 232–236, Feb. 1996.

[101] Y. Hashimoto, N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani, and T. Wada, "Surface Characterization of Chemically Treated Cu(In, Ga)Se2 Thin Films," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 35, p. 4760, Sept. 1996.

[102] M. Bär, J. Klaer, L. Weinhardt, R. G. Wilks, S. Krause, M. Blum, W. Yang, C. Heske, and H.-W. Schock, "Cu2-xS Surface Phases and Their Impact on the Electronic Structure of CuInS2 Thin Films – A Hidden Parameter in Solar Cell Optimization," *Advanced Energy Materials*, vol. 3, pp. 777–781, June 2013.

[103] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, and D. A. R. Barkhouse, "Prospects and performance limitations for Cu–Zn–Sn–S–Se photovoltaic technology," *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 371, Aug. 2013.

[104] Y. S. Lee, T. Gershon, O. Gunawan, T. K. Todorov, T. Gokmen, Y. Virgus, and S. Guha, "Cu2znsnse4 Thin-Film Solar Cells by Thermal Co-evaporation with 11.6% Efficiency and Improved Minority Carrier Diffusion Length," *Advanced Energy Materials*, vol. 5, pp. n/a–n/a, Apr. 2015.

[105] T. Kato, N. Sakai, and H. Sugimoto, "Efficiency improvement of Cu2znsn(S,Se)4 submodule with graded bandgap and reduced backside ZnS segregation," in *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, pp. 0844–0846, June 2014.

[106] S. Oueslati, "Physical and electrical characterization of high-performance Cu2znsnse4 based thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 582, p. 224, 2015.

[107] I. L. Repins, J. V. Li, A. Kanevce, C. L. Perkins, K. X. Steirer, J. Pankow, G. Teeter, D. Kuciauskas, C. Beall, C. Dehart, J. Carapella, B. Bob, J. S. Park, and S. H. Wei, "Effects of deposition termination on Cu2znsnse4 device characteristics," *Thin Solid Films*, vol. 582, pp. 184–187, May 2015.

[108] H. Hiroi, N. Sakai, T. Kato, and H. Sugimoto, "High voltage Cu2znsns4 submodules by hybrid buffer layer," in *2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 0863–0866, June 2013.

[109] M. Neuschitzer, Y. Sanchez, S. López-Marino, H. Xie, A. Fairbrother, M. Placidi, S. Haass, V. Izquierdo-Roca, A. Perez-Rodriguez, and E. Saucedo, "Optimization of CdS buffer layer for high-performance Cu2znsnse4 solar cells and the effects of light soaking : elimination of crossover and red kink," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, pp. n/a–n/a, Jan. 2015.

[110] J. J. Scragg, T. Kubart, J. T. Wätjen, T. Ericson, M. K. Linnarsson, and C. Platzer-Björkman, "Effects of Back Contact Instability on Cu2znsns4 Devices and Processes," *Chemistry of Materials*, vol. 25, pp. 3162–3171, Aug. 2013.

[111] L. Grenet, S. Bernardi, D. Kohen, C. Lepoittevin, S. Noël, N. Karst, A. Brioude, S. Perraud, and H. Mariette, "Cu2znsn(S1-xSex)4 based solar

cell produced by selenization of vacuum deposited precursors," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 101, pp. 11–14, June 2012.

[112] S. G. Haass, M. Diethelm, M. Werner, B. Bissig, Y. E. Romanyuk, and A. N. Tiwari, "11.2% Efficient Solution Processed Kesterite Solar Cell with a Low Voltage Deficit," *Advanced Energy Materials*, vol. 5, pp. n/a–n/a, Sept. 2015.

[113] G. Larramona, S. Levcenko, S. Bourdais, A. Jacob, C. Choné, B. Delatouche, C. Moisan, J. Just, T. Unold, and G. Dennler, "Fine-Tuning the Sn Content in CZTSSe Thin Films to Achieve 10.8% Solar Cell Efficiency from Spray-Deposited Water–Ethanol-Based Colloidal Inks," *Advanced Energy Materials*, vol. 5, pp. n/a–n/a, Dec. 2015.

[114] "crystalsol sets European cell efficiency record for CZTS based photovoltaic cells."

[115] Y. Yang, X. Kang, L. Huang, S. Wei, and D. Pan, "Facile and Low-Cost Sodium-Doping Method for High-Efficiency Cu2znsnse4 Thin Film Solar Cells," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, pp. 22797–22802, Oct. 2015.

[116] J. Tao, J. Liu, L. Chen, H. Cao, X. Meng, Y. Zhang, C. Zhang, L. Sun, P. Yang, and J. Chu, "7.1% efficient co-electroplated Cu $_2$ ZnSnS $_4$ thin film solar cells with sputtered CdS buffer layers," *Green Chem.*, vol. 18, no. 2, pp. 550–557, 2016.

[117] O. Volobujeva, J. Raudoja, E. Mellikov, M. Grossberg, S. Bereznev, and R. Traksmaa, "Cu2znsnse4 films by selenization of Sn-Zn-Cu sequential films," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 70, no. 3-4, pp. 567–570, 2009.

[118] W.-C. Hsu, B. Bob, W. Yang, C.-H. Chung, and Y. Yang, "Reaction Pathways for the Formation of Cu2znsn(Se,S)4 Absorber Materials from Liquid-Phase Hydrazine-based Precursor Inks," *Energy & Environmental Science*, June 2012.

[119] A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, D. Abou-Ras, I. Kötschau, H.-W. Schock, R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, T. Voß, J. Schulze, and A. Kirbs, "Cu2znsns4 thin film solar cells from electroplated precursors : Novel low-cost perspective," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2511–2514, Feb. 2009.

[120] A. Weber, R. Mainz, and H. W. Schock, "On the Sn loss from thin films of the material system Cu–Zn–Sn–S in high vacuum," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 1, p. 013516, 2010.

[121] A. Weber, H. Krauth, S. Perlt, B. Schubert, I. Kötschau, S. Schorr, and H. W. Schock, "Multi-stage evaporation of Cu2znsns4 thin films," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2524–2526, Feb. 2009.

[122] A. Redinger and S. Siebentritt, "Coevaporation of Cu2znsnse4 thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 97, pp. 092111–092111–3, Sept. 2010.

[123] G. Altamura, L. Grenet, C. Bougerol, E. Robin, D. Kohen, H. Fournier, A. Brioude, S. Perraud, and H. Mariette, "Cu2znsn(S1-xSex)4 Thin Films for Photovoltaic Applications : Influence of the Precursor Stacking Order on the Selenization Process," *Journal of Alloys and Compounds*.

[124] H. Yoo and J. Kim, "Growth of Cu_2ZnSnS_4 thin films using sulfurization of stacked metallic films," *Thin Solid Films*, vol. In Press, Corrected Proof.

[125] J. Scragg, *Studies of CZTS films prepared by sulfurization of electrodeposited precursors*. PhD thesis, Bath, 2010.

[126] S. Seeger and K. Ellmer, "Reactive magnetron sputtering of CuInS2 absorbers for thin film solar cells : Problems and prospects," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 3143–3147, Mar. 2009.

[127] A. Khalkar, K.-S. Lim, S.-M. Yu, D.-W. Shin, T.-S. Oh, and J.-B. Yoo, "Effects of Sulfurization Pressure on the Conversion Efficiency of Cosputtered Cu_2ZnSnS_4 Thin Film Solar Cells," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2015, p. e750846, Nov. 2015.

[128] J. He, L. Sun, S. Chen, Y. Chen, P. Yang, and J. Chu, "Composition dependence of structure and optical properties of Cu2znsn(S,Se)4 solid solutions : An experimental study," *Journal of Alloys and Compounds*, 2012.

[129] A. Fairbrother, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, M. Espindola-Rodriguez, S. López-Marino, M. Placidi, J. López-García, A. Pérez-Rodríguez, and E. Saucedo, "Single-Step Sulfo-Selenization Method to Synthesize $Cu_2ZnSn(SySe1\text{-}y)_4$ Absorbers from Metallic Stack Precursors," *ChemPhysChem*, pp. n/a–n/a, 2013.

[130] M. Grossberg, J. Krustok, J. Raudoja, K. Timmo, M. Altosaar, and T. Raadik, "Photoluminescence and Raman study of Cu2znsn(SexS1 - x)4 monograins for photovoltaic applications," *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 7403–7406, Aug. 2011.

[131] J. Álvarez-García, V. Izquierdo-Roca, and A. Pérez-Rodríguez, "Raman Spectroscopy on Thin Films for Solar Cells," in *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells* (D. Abou-Ras, T. Kirchartz, and U. Rau, eds.), pp. 365–386, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.

[132] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, and A. F. da Cunha, "Study of polycrystalline Cu2znsns4 films by Raman scattering," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 28, pp. 7600–7606, 2011.

[133] S. GmbH, "ZSW sets new thin film solar world record with 22.6% efficient CIGS PV cell."

[134] A. Fairbrother, "Precursor stack ordering effects in $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films prepared by rapid thermal processing," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, p. 17291, 2014.

[135] T. Schnabel, "Solution-based preparation of $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ for solar cells - Comparison of $SnSe_2$ and elemental Se as chalcogen source," *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 5, p. 670, 2015.

[136] T. Tanaka, "Preparation of Cu_2ZnSnS_4 thin films by hybrid sputtering," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 66, p. 1978, 2005.

[137] P. Salomé, J. Malaquias, P. Fernandes, M. Ferreira, J. Leitão, A. da Cunha, J. González, F. Matinaga, G. Ribeiro, and E. Viana, "The influence of hydrogen in the incorporation of Zn during the growth of Cu_2ZnSnS_4 thin films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011.

[138] Q. Guo, G. M. Ford, W.-C. Yang, B. C. Walker, E. A. Stach, H. W. Hillhouse, and R. Agrawal, "Fabrication of 7.2% Efficient CZTSSe Solar Cells Using CZTS Nanocrystals," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, pp. 17384–17386, Dec. 2010.

[139] C.-L. Wang and A. Manthiram, "Low-Cost CZTSSe Solar Cells Fabricated with Low Band Gap CZTSe Nanocrystals, Environmentally Friendly Binder, and Nonvacuum Processes," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 2, pp. 561–568, Apr. 2014.

[140] R. Wibowo, H. Yoo, A. Hölzing, R. Lechner, S. Jost, J. Palm, M. Gowtham, B. Louis, and R. Hock, "A study of kesterite Cu2znsn(Se,S)4 formation from sputtered Cu-Zn-Sn metal precursors by rapid thermal processing sulfo-selenization of the metal thin films," *Thin Solid Films*, no. 0.

[141] R. Lechner, S. Jost, J. Palm, M. Gowtham, F. Sorin, B. Louis, H. Yoo, R. Wibowo, and R. Hock, "Cu2znsn(S,Se)4 solar cells processed by rapid thermal processing of stacked elemental layer precursors," *Thin Solid Films*.

[142] H. Xie, M. Dimitrievska, X. Fontané, Y. Sánchez, S. López-Marino, V. Izquierdo-Roca, V. Bermúdez, A. Pérez-Rodríguez, and E. Saucedo, "Formation and impact of secondary phases in Cu-poor Zn-rich Cu2znsn(S1-ySey)4 (0<=y<=1) based solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 140, pp. 289–298, Sept. 2015.

[143] T. Todorov, O. Gunawan, S. J. Chey, T. G. de Monsabert, A. Prabhakar, and D. B. Mitzi, "Progress towards marketable earth-abundant chalcogenide solar cells," *Thin Solid Films*, 2011.

[144] H. Araki, Y. Kubo, A. Mikaduki, K. Jimbo, W. S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, and A. Takeuchi, "Preparation of Cu2znsns4 thin films by sulfurizing electroplated precursors," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, pp. 996–999, June 2009.

[145] R. Bodeux, F. Mollica, and S. Delbos, "Growth of $Cu_2ZnSnSe_4$ by cosputtering and reactive annealing atmosphere," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 132, pp. 67–73, Jan. 2015.

[146] C.-y. Chou and S.-w. Chen, "Phase equilibria of the Sn–Zn–Cu ternary system," *Acta Materialia*, vol. 54, pp. 2393–2400, May 2006.

[147] R. Bodeux, F. Mollica, and S. Delbos, "Growth of Cu2znsnse4 by cosputtering and reactive annealing atmosphere," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 132, pp. 67–73, Jan. 2015.

[148] D. Park, D. Nam, S. Jung, S. J. An, J. Gwak, K. Yoon, J. H. Yun, and H. Cheong, "Optical Characterization of $Cu_2ZnSnSe_4$ grown by thermal coevaporation," *Thin Solid Films*, 2011.

[149] S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, T. K. Todorov, and D. B. Mitzi, "Low band gap liquid-processed CZTSe solar cell with 10.1% efficiency," *Energy Environ. Sci.*, Feb. 2012.

[150] J. Ge, Y. Wu, C. Zhang, S. Zuo, J. Jiang, J. Ma, P. Yang, and J. Chu, "Comparative study of the influence of two distinct sulfurization ramping rates on the properties of Cu2znsns4 thin films," *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 7250–7254, July 2012.

[151] J. Zhong, Z. Xia, M. Luo, J. Zhao, J. Chen, L. Wang, X. Liu, D.-J. Xue, Y.-B. Cheng, H. Song, and J. Tang, "Sulfurization induced surface constitution and its correlation to the performance of solution-processed Cu2znsn(S,Se)4 solar cells," *Scientific Reports*, vol. 4, Sept. 2014.

[152] T. Wada and N. Kohara, "Growth of CuInSe2 crystals in Cu-rich Cu-In-Se thin films," *Journal of Materials Research*, vol. 12, June 1997.

[153] R. Mainz, B. C. Walker, S. S. Schmidt, O. Zander, A. Weber, H. Rodriguez-Alvarez, J. Just, M. Klaus, R. Agrawal, and T. Unold, "Real-time observation of Cu2znsn(S,Se)4 solar cell absorber layer formation from nanoparticle precursors," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, pp. 18281–18289, Oct. 2013.

[154] G. Altamura, L. Grenet, C. Bougerol, E. Robin, D. Kohen, H. Fournier, A. Brioude, S. Perraud, and H. Mariette, "Cu2znsn(S1-xSex)4 thin films for photovoltaic applications : Influence of the precursor stacking order on the selenization process," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 588, pp. 310–315, Mar. 2014.

[155] V. Piacente, "Sublimation study of the tin sulphides SnS2, Sn2s3 and SnS," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 177, pp. 17–30, Dec. 1991.

[156] F. Zocchi, "Sublimation enthalpy of tin monoselenide," *Journal of materials science letters*, vol. 14, no. 4, pp. 235–237.

[157] A. Redinger, "The Consequences of Kesterite Equilibria for Efficient Solar Cells," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 10, pp. 3320–3323, 2011.

[158] B. Fleutot, D. Lincot, M. Jubault, Z. J. Li Kao, N. Naghavi, J.-F. Guillemoles, and F. Donsanti, "GaSe Formation at the Cu(In,Ga)Se_2/Mo Interface–A Novel

Approach for Flexible Solar Cells by Easy Mechanical Lift-Off," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 1, pp. n/a–n/a, July 2014.

[159] P. A. Fernandes, M. G. Sousa, P. M. P. Salomé, J. P. Leitão, and A. F. d. Cunha, "Thermodynamic pathway for the formation of SnSe and $SnSe_2$ polycrystalline thin films by selenization of metal precursors," *CrystEngComm*, vol. 15, pp. 10278–10286, Nov. 2013.

[160] M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok, and E. Mellikov, "$Cu_2Zn1–xCdxSn(Se1–ySy)₄$ solid solutions as absorber materials for solar cells," *phys. stat. sol.(a)*, vol. 205, no. 1, pp. 167–170, 2008.

[161] D. Papadimitriou, N. Esser, and C. Xue, "Structural properties of chalcopyrite thin films studied by Raman spectroscopy," *physica status solidi (b)*, vol. 242, pp. 2633–2643, Nov. 2005.

[162] B. Bacewicz, "Raman scattering in CuIn(S,Se)2 mixed crystals," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 6, p. L777, 1994.

[163] J. Palm, S. Jost, R. Hock, and V. Probst, "Raman spectroscopy for quality control and process optimization of chalcopyrite thin films and devices," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 5913–5916, May 2007.

[164] X. Yin, C. Tang, L. Sun, Z. Shen, and H. Gong, "Study on Phase Formation Mechanism of Non- and Near-Stoichiometric Cu2znsn(S,Se)4 Film Prepared by Selenization of Cu–Sn–Zn–S Precursors," *Chemistry of Materials*, vol. 26, pp. 2005–2014, Mar. 2014.

[165] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey, and S. Guha, "Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu2znsns4 absorber," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 21, pp. 72–76, Jan. 2013.

[166] A. Fairbrother, "ZnS grain size effects on near-resonant Raman scattering : optical non-destructive grain size estimation," *CRYSTENGCOMM*, no. 16, p. 4120, 2014.

[167] A. Fairbrother, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, M. Espíndola-Rodríguez, S. López-Marino, M. Placidi, L. Calvo-Barrio, A. Pérez-Rodríguez, and E. Saucedo, "On the formation mechanisms of Zn-rich Cu2znsns4 films prepared by sulfurization of metallic stacks," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 112, pp. 97–105, May 2013.

[168] A. Weber, R. Mainz, T. Unold, S. Schorr, and H.-W. Schock, "In-situ XRD on formation reactions of Cu2znsns4 thin films," *physica status solidi (c)*, vol. 6, pp. 1245–1248, May 2009.

[169] C. M. Fella, A. R. Uhl, C. Hammond, I. Hermans, Y. E. Romanyuk, and A. N. Tiwari, "Formation mechanism of Cu2znsnse4 absorber layers during

selenization of solution deposited metal precursors," *Journal of Alloys and Compounds*.

[170] R. Mainz, B. C. Walker, S. S. Schmidt, O. Zander, A. Weber, H. Rodriguez-Alvarez, J. Just, M. Klaus, R. Agrawal, and T. Unold, "Real-time observation of Cu 2 ZnSn (S, Se) 4 solar cell absorber layer formation from nanoparticle precursors," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 41, pp. 18281–18289, 2013.

[171] S. Schorr, A. Weber, V. Honkimäki, and H.-W. Schock, "In-situ investigation of the kesterite formation from binary and ternary sulphides," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2461–2464, Feb. 2009.

[172] Y. Ren, J. J. S. Scragg, C. Frisk, J. K. Larsen, S.-Y. Li, and C. Platzer-Björkman, "Influence of the Cu_2ZnSnS_4 absorber thickness on thin film solar cells," *physica status solidi (a)*, vol. 212, pp. 2889–2896, Dec. 2015.

[173] B. Shin, N. A. Bojarczuk, and S. Guha, "On the kinetics of $MoSe_2$ interfacial layer formation in chalcogen-based thin film solar cells with a molybdenum back contact," *Applied Physics Letters*, vol. 102, pp. 091907–091907–4, Mar. 2013.

[174] A. Khare, B. Himmetoglu, M. Johnson, D. J. Norris, M. Cococcioni, and E. S. Aydil, "Calculation of the lattice dynamics and Raman spectra of copper zinc tin chalcogenides and comparison to experiments," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, p. 083707, Apr. 2012.

[175] A. Fairbrother, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, M. Placidi, D. Sylla, M. Espindola-Rodriguez, S. López-Mariño, F. A. Pulgarín, O. Vigil-Galán, A. Pérez-Rodríguez, and E. Saucedo, "Secondary phase formation in Zn-rich Cu2znsnse4-based solar cells annealed in low pressure and temperature conditions," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 22, pp. 479–487, Apr. 2014.

[176] K. F. Tai, O. Gunawan, M. Kuwahara, S. Chen, S. G. Mhaisalkar, C. H. A. Huan, and D. B. Mitzi, "Fill Factor Losses in Cu $_2$ ZnSn(S $_x$ Se $_{1-x}$) $_4$ Solar Cells : Insights from Physical and Electrical Characterization of Devices and Exfoliated Films," *Advanced Energy Materials*, pp. n/a–n/a, Nov. 2015.

[177] H.-S. Duan, W. Yang, B. Bob, C.-J. Hsu, B. Lei, and Y. Yang, "The Role of Sulfur in Solution-Processed Cu2znsn(S,Se)4 and its Effect on Defect Properties," *Advanced Functional Materials*, vol. 23, pp. 1466–1471, Mar. 2013.

[178] M. Tsega and D.-H. Kuo, "Characterization and electrical property of the Cu-Deficient Cu2znsn(S,Se)4 bulks at different sulfur contents," *Journal of Alloys and Compounds*.

[179] T. Gokmen, O. Gunawan, T. K. Todorov, and D. B. Mitzi, "Band tailing and efficiency limitation in kesterite solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 103, p. 103506, Sept. 2013.

[180] R. Knecht, M. S. Hammer, J. Parisi, and I. Riedel, "Impact of varied sulfur incorporation on the device performance of sequentially processed Cu(In,Ga)(Se,S)2 thin film solar cells," *physica status solidi (a)*, vol. 210, pp. 1392–1399, July 2013.

[181] M. Buffière, G. Brammertz, S. Oueslati, H. E. Anzeery, J. Bekaert, K. B. Messaoud, C. Köble, S. Khelifi, M. Meuris, and J. Poortmans, "Spectral current–voltage analysis of kesterite solar cells," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 47, p. 175101, Apr. 2014.

[182] O. Gunawan, T. K. Todorov, and D. B. Mitzi, "Loss mechanisms in hydrazine-processed Cu2znsn (Se, S) 4 solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 23, p. 233506, 2010.

[183] A. Kanevce, I. Repins, and S.-H. Wei, "Impact of bulk properties and local secondary phases on the Cu2(Zn,Sn)Se4 solar cells open-circuit voltage," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 133, pp. 119–125, Feb. 2015.

[184] J. Timo Wätjen, J. Engman, M. Edoff, and C. Platzer-Björkman, "Direct evidence of current blocking by ZnSe in Cu2znsnse4 solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 100, pp. 173510–173510–3, Apr. 2012.

[185] S. Lopez-Marino, M. Placidi, A. Perez-Tomas, J. Llobet, V. Izquierdo-Roca, X. Fontane, A. Fairbrother, M. Espindola-Rodriguez, D. Sylla, A. Perez-Rodriguez, and E. Saucedo, "Inhibiting the absorber/Mo-back contact decomposition reaction in $Cu_2ZnSnSe_4$ solar cells : the role of a ZnO intermediate nanolayer," *Journal of Materials Chemistry A*, May 2013.

[186] H. Cui, C.-Y. Lee, W. Li, X. Liu, X. Wen, and X. Hao, "Improving Efficiency of Evaporated Cu_2ZnSnS_4 Thin Film Solar Cells by a Thin Ag Intermediate Layer between Absorber and Back Contact," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2015, p. e170507, Jan. 2015.

[187] S. Oueslati, G. Brammertz, M. Buffière, H. ElAnzeery, D. Mangin, O. ElDaif, O. Touayar, C. Köble, M. Meuris, and J. Poortmans, "Study of alternative back contacts for thin film $Cu_2ZnSnSe_4$-based solar cells," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 48, p. 035103, Jan. 2015.

[188] M. Patel and A. Ray, "Enhancement of output performance of Cu2znsns4 thin film solar cells—A numerical simulation approach and comparison to experiments," *Physica B : Condensed Matter*.

[189] C.-L. Wang, "Low-cost, $Mo(S,Se)_2$-free superstrate-type solar cells fabricated with tunable band gap $Cu_2ZnSn(S1\text{-}xSex)_4$ nanocrystal-based inks and the effect of sulfurization," *RSC Advances*, p. 19946, 2013.

[190] D. Lee, "Solution-processed CZTS superstrate solar cell using vertically aligned ZnO nanorods," *Nanotechnology*, p. 065401, 2014.

[191] J. Ge, J. Chu, J. Jiang, Y. Yan, and P. Yang, "Characteristics of In-Substituted

CZTS Thin Film and Bifacial Solar Cell," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, pp. 21118–21130, Dec. 2014.

[192] J. Ge, J. Chu, J. Jiang, Y. Yan, and P. Yang, "The Interfacial Reaction at ITO Back Contact in Kesterite CZTSSe Bifacial Solar Cells," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 3, pp. 3043–3052, Dec. 2015.

[193] D. S. Ginley, "Transparent Conductors," in *Handbook of Transparent Conductors*, David S. Ginley, springer ed.

[194] R. Gordon, "Criteria for choosing transparent conductors," *Materials Research Bulletin*, 2000.

[195] M. Edoff, "Transparent conducting oxides for photovoltaic applications."

[196] H. Khallaf, "Chemical bath deposition of SnO_2 and Cd_2SnO_2 thin," *Applied Surface Science*, vol. 258, p. 6069, 2012.

[197] G. Choong, "Transparent conductive oxides for silicon heterojunction solar cells," *EU PVSEC, Valencia*, Sept. 2010.

[198] A. D. Compaan, A. Gupta, J. Drayton, S.-H. Lee, and S. Wang, "14% sputtered thin-film solar cells based on CdTe," *physica status solidi (b)*, vol. 241, pp. 779–782, Mar. 2004.

[199] J. M. Kephart, J. W. McCamy, Z. Ma, A. Ganjoo, F. M. Alamgir, and W. S. Sampath, "Band alignment of front contact layers for high-efficiency CdTe solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 157, pp. 266–275, Dec. 2016.

[200] J. Fritsche, A. Klein, and W. Jaegermann, "Thin Film Solar Cells : Materials Science at Interfaces," *Advanced Engineering Materials*, vol. 7, pp. 914–920, Oct. 2005.

[201] F. Tsin, A. Venerosy, J. Vidal, S. Collin, J. Clatot, L. Lombez, M. Paire, S. Borensztajn, C. Broussillou, P. P. Grand, S. Jaime, D. Lincot, and J. Rousset, "Electrodeposition of ZnO window layer for an all-atmospheric fabrication process of chalcogenide solar cell," *Scientific Reports*, vol. 5, p. 8961, Mar. 2015.

[202] D. L. Young, J. Abushama, R. Noufi, X. Li, J. Keane, T. A. Gessert, J. S. Ward, M. Contreras, M. Symko-Davies, and T. J. Coutts, "A new thin-film CuGaSe2/Cu(In,Ga)Se2 bifacial, tandem solar cell with both junctions formed simultaneously," in *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002*, pp. 608–611, May 2002.

[203] S. Nishiwaki, S. Siebentritt, P. Walk, and M. Ch. Lux-Steiner, "A stacked chalcopyrite thin-film tandem solar cell with 1.2 V open-circuit voltage," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 11, pp. 243–248, June 2003.

[204] T. Nakada, Y. Hirabayashi, T. Tokado, D. Ohmori, and T. Mise, "Novel device structure for Cu(In,Ga)Se2 thin film solar cells using transparent conducting oxide back and front contacts," *Solar Energy*, vol. 77, pp. 739–747, Dec. 2004.

[205] T. Nakada, "Microstructural and diffusion properties of CIGS thin film solar cells fabricated using transparent conducting oxide back contacts," *Thin Solid Films*, vol. 480, p. 419, 2005.

[206] F.-J. Haug, *Development of Cu(In,Ga)Se_2 superstrate thin film solar cells.* PhD thesis, Swiss federal institute of technology Zürich, 2001.

[207] P. K. Sarswat and M. L. Free, "A Comparative Study of Co-electrodeposited Cu2znsns4 Absorber Material on Fluorinated Tin Oxide and Molybdenum Substrates," *Journal of Electronic Materials*, vol. 41, pp. 2210–2215, Apr. 2012.

[208] P. K. Sarswat and M. L. Free, "Demonstration of a sol–gel synthesized bifacial CZTS photoelectrochemical cell," *physica status solidi (a)*, vol. 208, pp. 2861–2864, Dec. 2011.

[209] Y. Huang, G. Li, Q. Fan, M. Zhang, Q. Lan, X. Fan, Z. Zhou, and C. Zhang, "Facile solution deposition of Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) nano-worm films on FTO substrates and its photoelectrochemical property," *Applied Surface Science*, vol. 364, pp. 148–155, Feb. 2016.

[210] T. Tsirlina, "Growth of crystalline WSe2 and WS2 films on amorphous substrate by reactivee (Van Der Waals) rheotaxy," *Solar Energy Material & Solar Cells*, vol. 44, p. 457, 1996.

[211] D. Lee and K. Yong, "Partial conversion reaction of ZnO nanowires to ZnSe by a simple selenization method and their photocatalytic activities," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 137, pp. 194–199, Nov. 2012.

[212] T. Prabhakar and N. Jampana, "Effect of sodium diffusion on the structural and electrical properties of Cu_2ZnSnS_4 thin films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. In press, 2010.

[213] F.-J. Haug, "Characterization of $CuGa_2$/ZnO for superstrate solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 361, p. 293, 2000.

[214] F.-J. Haug, "Comparison of structural and electrical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2<sub/> for superstrate and substrate solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 403, p. 293, 2002.

[215] Z. W. Chen, J. K. L. Lai, and C. H. Shek, "Insights into microstructural evolution from nanocrystalline SnO_2thin films prepared by pulsed laser deposition," *Physical Review B*, vol. 70, p. 165314, Oct. 2004.

[216] N. Xu, Y. Cui, Z. Hu, W. Yu, J. Sun, N. Xu, and J. Wu, "Photoluminescence and low-threshold lasing of ZnO nanorod arrays," *Optics Express*, vol. 20, pp. 14857–14863, July 2012.

[217] S. Siebentritt, "What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells ?," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 1471–1476, June 2011.

[218] L. Guo, Y. Zhu, O. Gunawan, T. Gokmen, V. R. Deline, S. Ahmed, L. T. Romankiw, and H. Deligianni, "Electrodeposited $Cu_2ZnSnSe_4$ thin film solar cell with 7% power conversion efficiency," *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, pp. n/a–n/a, 2013.

[219] J. V. Li, D. Kuciauskas, M. R. Young, and I. L. Repins, "Effects of sodium incorporation in Co-evaporated Cu2ZnSnSe<sub>4<sub/> thin-film solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 102, pp. 163905–163905–4, Apr. 2013.

[220] A. Nagaoka, H. Miyake, T. Taniyama, K. Kakimoto, Y. Nose, M. A. Scarpulla, and K. Yoshino, "Effects of sodium on electrical properties in Cu2ZnSnS<sub>4</sub< single crystal," *Applied Physics Letters*, vol. 104, p. 152101, Apr. 2014.

[221] T. Gershon, B. Shin, N. Bojarczuk, M. Hopstaken, D. B. Mitzi, and S. Guha, "The Role of Sodium as a Surfactant and Suppressor of Non-Radiative Recombination at Internal Surfaces in $Cu_{2<sub>znsns<sub>4}$," *Advanced Energy Materials*, pp. n/a–n/a, Aug. 2014.

[222] "Glow Discharge Spectrometers - Ultra Fast Elemental Depth Profiling - HORIBA."

[223] Y. Nagoya, K. Kushiya, M. Tachiyuki, and O. Yamase, "Role of incorporated sulfur into the surface of Cu(InGa)Se2 thin-film absorber," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 67, pp. 247–253, Mar. 2001.