

**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE
PREPAREE AU LABORATOIRE INTERDISIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE**

Ecole doctorale n°ED553
CARNOT-PASTEUR
Doctorat de Chimie Physique

Par
M TAMIN Charif

**Développement de matériaux absorbants de type kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$)
pour application dans les cellules solaires**

Thèse présentée et soutenue à Oran, le 15 Juillet 2021

Composition du Jury :

M, HAMZAOUI, Saad
M, KECHOUANE Mohamed
M, CUNHA Luis
Mme, REMITA ,Hynd
Mme, DUCROQUET Frédérique
M, CHAUMONT, Denis
M, ADNANE, Mohamed

Professeur, USTO-MB, Oran, Algérie
Professeur, USTHB, Alger, Algérie
Ass.Pr, Univ. Minho, Braga, Portugal
DR-HDR, Univ Paris-Saclay, Paris , France
CR-HDR, INP, Grenoble, France
MCF-HDR, UBFC, Dijon, France
Professeur, USTO-MB, Oran, Algérie

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examinatrice
Directeur de thèse
Codirecteur de thèse

THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat

Présentée par :

TAMIN Charif

Intitulé

**Développement de matériaux absorbants de type kesterite
($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) pour application dans les cellules solaires**

Faculté : *Physique*
Département : *Technologie des Matériaux*
Domaine : *Science de la matière*
Filière : *Physique*
Intitulé de la Formation : *Capteurs et Technologie des Matériaux*

Thèse présentée et soutenue à Oran, le 15 Juillet 2021

Devant le Jury Composé de :

<i>Membres de Jury</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Domiciliation</i>
<i>HAMZAOUI Saad</i>	<i>Professeur</i>	<i>Président</i>	<i>USTO-MB, Oran, Algérie</i>
<i>ADNANE Mohamed</i>	<i>Professeur</i>	<i>Encadreur</i>	<i>USTO-MB, Oran, Algérie</i>
<i>CHAUMONT Denis</i>	<i>MCF-HDR</i>	<i>Co-Encadreur</i>	<i>UBFC, Dijon, France</i>
<i>KECHOUANE Mohamed</i>	<i>Professeur</i>	<i>Examineur</i>	<i>USTHB, Alger, Algérie</i>
<i>REMITA Hynd</i>	<i>DR-HDR</i>	<i>Examinatrice</i>	<i>Univ Paris-Saclay, Paris, France</i>
<i>DUCROQUET Frédérique</i>	<i>CR-HDR</i>	<i>Examinatrice</i>	<i>INP, Grenoble, France</i>
<i>CUNHA Luis</i>	<i>Ass.Prof</i>	<i>Invité(e)</i>	<i>Univ.Minho, Braga, Portugal</i>

Année Universitaire : 2020/2021

For my mother and father

For the memory of my dear Grandmother

Charif

Table des matières

Table des matières	1
Remerciements.....	3
Liste des abréviations	5
Introduction	9
Chapitre I. Introduction et contexte.....	10
I.1 Les cellules solaires en couches minces inorganiques	11
I.2 Motivation de la thèse	14
I.3 Plan du manuscrit	16
Partie I : État de l'art.....	17
Chapitre II. Les cellules solaire Kesterites.....	18
II.1 Propriétés fondamentales de CZTS.....	18
II.2 Aperçu des problèmes rencontrés dans les cellules solaires CZTS.....	24
Chapitre III. Techniques de synthèse et caractérisation	38
III.1 Technique de synthèse	38
III.2 Techniques d'analyse et de caractérisation.....	43
Partie II : Expérimental, résultats et discussions	59
Chapitre IV. Croissance et formation du Kesterite monphasé	60
IV.1 Introduction	60
IV.2 Voie liquide-vapeur vers la synthèse de couches minces de CZTS : de l'oxyde au sulfure	61
IV.3 Voie liquide vers la synthèse de couches minces de CZTS.....	80
IV.4 Conclusion.....	92
Chapitre V. Analyse des interfaces dans les hétérojonctions à base de kesterite ...	93
V.1 Introduction	93

V.2 Estimation de l'alignement des bandes à l'hétéro-interface CdS/CZTS.....	94
V.3 Analyse chimique et microstructurale des interfaces.....	103
V.4 Conclusion.....	110
Chapitre VI. Amélioration de l'ingénierie des hétéro-interfaces par substitution partielle du Zn dans CZTS.....	111
VI.1 Introduction	111
VI.2 Section expérimentale	112
VI.3 Résultats et discussion	114
VI.4 Conclusion.....	131
Chapitre VII. Vers l'amélioration du rendement des cellules solaires à couches minces de type CZTS en configuration superstrat.....	133
VII.1 Introduction	133
VII.2 Cellules solaires superstrat de type CZTS à base d'électrode ITO	135
VII.3 Cellules solaires superstrat de type CZTS sur substrat FTO	152
VII.4 Conclusion.....	159
Conclusions et perspectives.....	161
Conclusions et perspectives.....	162
Travaux réalisés.....	162
Perspectives	163
Bibliographie.....	165
Annexes	177
Liste de publications et communications de l'auteur.....	178

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse en cotutelle internationale (algéro-française) entre l'Université des Sciences et de la Technologies d'Oran Mohamed Boudiaf (USTO-MB) au Laboratoire de Microscopie Electronique et Science des Matériaux (LMESM) en Algérie et l'Université de Bourgogne Franche-Comté (UBFC) au laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB-UMR6303) en France.

Tout d'abord, je tiens à remercier mes co-directeurs de thèse :

Monsieur **Mohamed Adnane**, Professeur à l'USTO-MB pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant de diriger ce travail de thèse et pour la flexibilité qu'il m'a laissée concernant le choix du sujet de thèse. Je lui exprime ma reconnaissance de m'avoir permis de bénéficier de son savoir-faire dès mes années de master.

Monsieur **Denis Chaumont**, MCF-HDR à l'UBFC pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant de prendre la direction de cette thèse en cours de route et pour le soutien à la réalisation de cette thèse en cotutelle thèse depuis le montage de projet de financement jusqu'à la soutenance. Je lui exprime ma reconnaissance de m'avoir permis de bénéficier de ses qualités d'encadrement et de son savoir-faire scientifique afin de devenir un chercheur.

Je tien à remercier l'ensemble des membres de jury:

Monsieur **Saad Hamzaoui**, Professeur à l'USTO-MB d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse en tant que président. Je tiens également à lui exprimer mes sincères remerciements pour m'avoir donné l'opportunité de naviguer dans le domaine des sciences appliquées au sein de son laboratoire (LMESM) depuis mon master.

Monsieur **Mohamed Kechouane**, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d'Alger, Algérie et Monsieur **Luis Cunha**, Assistant Professor à L'université Minho, Braga, Portugal d'avoir accepté de participer à ce jury thèse en tant rapporteurs.

Madame **Hynd Remita**, Directrice de Recherche CNRS à Institut de Chimie Physique de l'Université Paris-Saclay, France et Madame **Frédérique Ducroquet** Chargée de Recherche CNRS à l'INP de Grenoble, France, d'avoir acceptée de participer à ce jury de thèse en tant que examinatrices.

Je tiens également à remercier tous ceux qui, à un moment ou à un autre, m'ont accompagné pour réaliser mes travaux de thèse :

Les personnels du laboratoire ICB notamment : **Dr. Olivier Heinz** pour les nombreuses caractérisations XPS effectuées au cours de ce travail de thèse ainsi que pour toutes les formations, clarifications et discussions. **Dr. Rémi Chassagnon** pour les caractérisations TEM et SEM, les discussions scientifiques intéressantes ainsi que la formation sur les différents équipements. **Dr. Aymeric Leary** pour les caractérisations Raman et TRPL ainsi que pour les explications et discussions scientifiques. **Dr. Alexandre Bouhelier** pour les caractérisations I/V des cellules solaires. **Frédéric Herbst** pour la formation et les caractérisations SEM. **Dr. Aurore Andrieux** pour les dépôts et la formation sur ICP-CVD. **Nicolas Geoffroy** pour les caractérisations XRD. **Juan Arocas** pour les dépôts et la formation sur les techniques PVD. **Dr. Kamal Hammani** pour la participation en tant que membre de comité de suivi de ma thèse. Enfin, **Karine Bernaud**, **Nathalie Dufour**, **Elly Lacroute** et **Céline Riffault** pour l'accompagnement sur le plan administratif.

Les personnels de laboratoires IMEP-LaHC et LMGP de l'INP de Grenoble **Dr. Frédérique Ducroquet**, **Xavier Mescot** et **Abderrahime Sekkat** pour les différentes caractérisations électriques des cellules solaires.

Les personnels de Vice-rectorat des relations extérieures de l'USTO-MB animé successivement par **Pr.Amine Bouziane Hammou** et **Pr.lahouari chaa** pour l'accompagnement sur le plan administratif afin de réaliser cette cotutelle internationale de thèse.

Mes **collègues et amis** des laboratoires LMESM et l'ICB.

Les sources de financement: Profasb+ (**Campus France**, **MESRS**), l'**Ecole Doctorale EIPHI** (contrat ANR-17-EURE- 0002) et l'**Ecole Doctorale Carnot Pasteur**.

Ma famille : **ma mère**, **mon père** pour leurs efforts et leurs soutiens pour me permettre de poursuivre des études supérieures et devenir un chercheur. Mes **sœurs** et **frères** pour leurs soutiens et encouragements !

Enfin, je voudrais remercier **tous les enseignants** qui m'ont enseigné dès le premier jour dans cette aventure du savoir.

Charif TAMIN

Liste des abréviations

AM	Coefficient de masse d'air
a-Si	Silicium amorphe
BIPV	Building integrated photovoltaics (Photovoltaïque intégré aux bâtiments)
CB	Conduction band (Bande de conduction)
CBD	Chemical Bath Deposition (Dépôt par bain chimique)
CBM	Conduction band maximum (Maximum de la bande de conduction)
CBO	Conduction band offset (Offset de bandes de conduction)
CIGS	$\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$
Cu_i	Défaut interstitiel de Cu
Cu_{Sn}	Défaut anti-site Cu/Sn
Cu_{Zn}	Défaut anti-site Cu/Zn
C-V	Capacité-tension
CZTS	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
CZTSe	$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$
CZTSSe	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$
DRX	Diffraction des rayons X
E_c	Energie cinétique
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Spectroscopie à dispersion d'énergie)
E_F	Energie de niveau de fermi
E_g	Band gap (Bande interdite)
E_L	Energie de liaison
eV	Electron Volt
FF	Fill factor (Facteur de remplissage)

FFT	Fast Fourier transform (Transformation de Fourier rapide)
FTO	SnO ₂ :F
HRTEM	High resolution TEM (Microscope électronique en transmission à haute résolution)
ICP-CVD	Dépôt chimique en phase vapeur par plasma à couplage induit
I-FFT	Inverse Fast Fourier transform (Transformation de Fourier rapide inversée)
ITO	In ₂ O ₃ : Sn
I-V	Courant-tension
J_{MP}	Densité de courant à puissance maximum
J_{sc}	Densité de courant de court-circuit
J-V	Densité de courant-tension
SEM	Scanning electron microscope (MEB : Microscope électronique à balayage)
TEM	Transmission electron microscope (TEM : Microscope électronique en transmission)
N_a	Concentration moyenne des porteurs
N_{cv}	Profil de concentration des porteurs
P_{Max}	Puissance de sortie maximum
PV	Photovoltaïque
RCPV	Rendement de conversion photovoltaïque
SAED	Selected area electron diffraction (Diffraction d'électrons sur zone sélectionnée)
SC	Semiconducteur
Si	Silicium
Sn_{Cu}	Défaut anti-site Sn/Cu
Sn_i	Défaut interstitiel de Sn
TCO	Transparent conductive oxide (Oxyde transparent conducteur)
TRPL	Time-resolved photoluminescence (Photoluminescence résolue en temps)

UV-Vis	Spectroscopie Ultraviolet-Visible
VB	Valence band (Bande de valence)
VBM	Valence band maximum (Maximum de la bande de valence)
VBO	Valence bands offset (Offset de bandes de valence)
V_{cu}	Lacune de Cu
V_d	Tension de diffusion
V_{MP}	Tension à puissance maximum
V_{oc}	Tension de circuit ouvert
V_s	Lacune de S
V_{sn}	Lacune de Sn
V_{zn}	Lacune de Zn
W_d	Largeur de la zone de déplétion
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Spectroscopie Photo-électronique à rayons X)
Zn_{cu}	Défaut anti-site Zn/Cu
Zn_i	Défaut interstitiel de Zn
η	Rendement ou efficacité

Introduction

Chapitre I. Introduction et contexte

Aujourd'hui, le secteur de l'énergie représente une part importante de l'économie des pays industrialisés. Il repose essentiellement sur l'utilisation de l'énergie fossile sous forme de charbon, de pétrole et de gaz naturel, ainsi que sur l'énergie nucléaire sous forme d'isotope d'uranium ^{235}U . Malgré les réserves limitées et les préoccupations environnementales liées aux combustibles fossiles, ces combustibles continuent d'occuper une place importante dans la structure énergétique mondiale actuelle. Il est donc extrêmement urgent pour la société de développer des sources d'énergie propres et renouvelables afin de faire la transition énergétique vers l'utilisation des sources abondantes. L'énergie solaire représente la source énergétique la plus abondante qui puisse répondre aux besoins écologiques et guider l'humanité vers une stratégie énergétique abondante, durable et efficace.

La technologie photovoltaïque (PV) est l'une des technologies les plus prometteuses pour exploiter le potentiel de l'énergie solaire. En fait, cette technologie est basée sur la mise en place de panneaux solaires qui sont composés de plusieurs cellules solaires. Une cellule solaire est un dispositif optoélectronique qui permet de convertir la lumière du soleil de manière directe en électricité. Le premier dispositif de cellules solaires a été fabriqué par Charles Fritts en 1883 avec un rendement de 1% en utilisant de l'or (Au) et du sélénium (Se) [1]. Le faible rendement et le coût élevé de l'or ont empêché les progrès de cette technologie à ses débuts. Entre-temps, Chapin et al. ont produit pour la première fois en 1954 une cellule solaire à base de silicium cristallin avec un rendement de 6% [1,2]. Depuis cette époque, les cellules solaires ont connu un développement remarquable. Selon le matériau utilisé pour la fabrication, les cellules solaires sont classées en trois catégories : les cellules solaires inorganiques, les cellules solaires organiques et les cellules solaires hybrides. Ces dernières sont constituées d'un assemblage de matériaux organiques et inorganiques [3].

Dans la catégorie des cellules solaires hybrides, les cellules solaires aux halogénures de pérovskite constituent une option prometteuse pour ce type de cellules solaires. Grâce aux progrès considérables réalisés ces dernières années, le rendement actuel est d'environ 24,8 % [4]. Ces progrès font des cellules solaires aux halogénures de pérovskite la technologie photovoltaïque la plus innovante ces dernières années. Cependant, il reste à améliorer leur stabilité.

Dans la catégorie des cellules solaires inorganiques, le silicium cristallin reste actuellement le matériau le plus employé dans le domaine du photovoltaïque. Il présente des propriétés électroniques exceptionnelles ainsi qu'une grande stabilité et abondance. Cependant, le silicium est un semi-conducteur à bande interdite indirecte, ce qui se traduit par une faible absorption de la lumière. De plus, les cellules solaires à base de silicium nécessitent plusieurs dizaines de microns ($\sim 180\mu\text{m}$) de silicium cristallin de haute qualité afin de générer un rendement de conversion photovoltaïque (RCPV) élevé. Actuellement, le RCPV des cellules solaires à base de silicium est proche de sa limite théorique (28 %) [5,6]. Ce rendement exceptionnel explique pourquoi il domine le marché du photovoltaïque. Cependant, les techniques de fabrication coûteuses et polluantes pour obtenir du silicium cristallin doivent être prises en considération afin de développer des cellules solaires économiques, abondantes et non polluantes à grande échelle. Pour remédier au problème de production polluante de la technologie silicium, est apparue la génération des cellules solaires à couches minces inorganique, basée sur des couches à faible épaisseur avec de bonnes propriétés optiques. Les cellules solaires à couches minces permettront de réduire le coût de la technologie photovoltaïque ainsi que leur intégration dans les bâtiments (BIPV). En outre, certaines caractéristiques des cellules solaires à couches minces, telles que la possibilité d'ajuster leur bande interdite, la compatibilité avec des substrats flexibles, permettent de les utiliser comme cellules supérieures dans des dispositifs de type tandem à haut rendement. Les dispositifs dits tandems consistent à associer une cellule solaire à faible bande interdite à une autre cellule à bande interdite plus large afin d'absorber une grande partie du spectre solaire.

Ce chapitre vise à clarifier les évolutions des cellules solaires à couches minces inorganiques les plus connues ainsi que les raisons pour lesquelles nous envisageons de développer des cellules solaires à couches minces de type kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$).

I .1 Les cellules solaires en couches minces inorganiques

Les cellules solaires à couches minces inorganique sont des dispositifs qui convertissent directement la lumière en énergie. Contrairement aux cellules solaires à base de silicium, où le wafer de silicium est majoritairement utilisé dans la fabrication de la cellule, les cellules solaires à couches minces sont généralement des dispositifs plus complexes composés de plusieurs couches à optimiser pour répondre à un ou plusieurs enjeux.

I.1.1 Configuration des solaires en couches minces inorganiques

Dans les cellules solaires à couches minces, il existe deux configurations, comme le montre la Figure I.1 : la configuration substrat ou la configuration superstrat.

Configuration substrat (classique) : Cette configuration consiste à lancer le processus de fabrication en commençant par le contact arrière sur substrat, la couche absorbante, la couche tampon, la couche fenêtre et enfin le contact avant. Dans cette configuration, le substrat peut être transparent ou opaque car la lumière viendra du contact avant. Cette configuration est largement utilisée pour la fabrication des cellules solaires de type CIGS ($\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$) et CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) sur lesquelles nous reviendrons dans la suite de ce chapitre [7].

Configuration superstrat : La seconde configuration superstrat consiste à lancer le processus de fabrication en commençant par le contact avant, la couche tampon, la couche absorbante et le contact arrière. Dans cette configuration, le substrat doit maintenir une stabilité mécanique du dispositif et en même temps doit être extrêmement transparent. Cette configuration est largement utilisée pour la fabrication des cellules solaires à base de CdTe que nous détaillerons par la suite [7].

a) Configuration substrat

b) Configuration superstrat

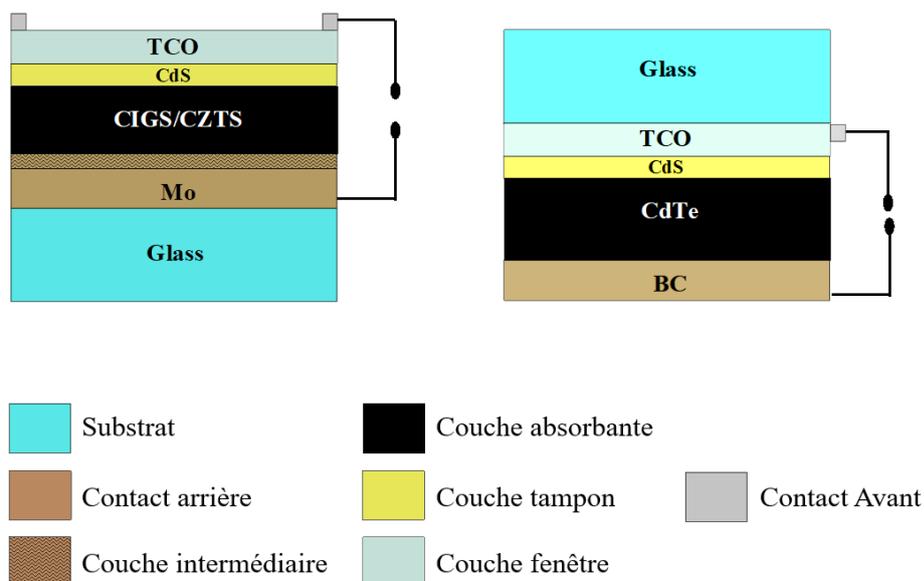


Figure I.1 : Représentation des différentes couches utilisées dans la fabrication de cellules solaires à couches minces en configuration substrat (a) et de superstrat (b).

Le rôle des différentes couches est détaillé ci-après :

Le contact arrière : Le rôle du contact arrière est de fournir le contact électrique de la cellule solaire afin de recueillir les trous. Cette couche doit avoir une forte conductivité et doit établir un bon contact électrique avec la couche absorbante.

La couche absorbante : La couche absorbante sert principalement à absorber les photons et à générer des paires électron-trou. Elle doit avoir un coefficient d'absorption très élevé au-dessus de la bande interdite, une grande mobilité, de faibles défauts et une forte tension en circuit ouvert.

La couche tampon : La fonction de la couche tampon de type n est de former une bonne jonction p-n avec la couche absorbante de type p pour séparer les charges. Elle a également un rôle protecteur de la jonction face aux réactions chimiques défavorables ainsi qu'aux dommages mécaniques. Elle doit avoir une bande interdite plus large que celle de la couche absorbante afin de permettre à la lumière de passer jusqu'à cette dernière.

La couche fenêtre : Le rôle de la couche fenêtre est de permettre à la plus grande partie de la lumière incidente d'atteindre la jonction p-n. Elle doit avoir une conductivité électrique suffisante afin de permettre la collection des porteurs photogénérés.

Le contact avant : Le rôle du contact avant est d'assurer le passage des électrons.

I.1.2 Différents types de cellules solaires en couches minces inorganiques

Les cellules solaires à couches minces sont une alternative prometteuse qui pourrait permettre d'atteindre cet objectif en réduisant la quantité de matériaux. Trois voies sont en développement actuellement à l'échelle industrielle : le silicium amorphe (a-Si), les alliages de tellure de cadmium (CdTe) et les alliages chalcopyrites $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS). Les cellules solaires à base des alliages CdTe et CIGS suscitent un grand intérêt à l'échelle industrielle. En effet, leurs RCPV se situent près de ceux du silicium. Cependant, leurs limites théoriques sont encore bien loin des résultats obtenus. Ainsi, il reste encore beaucoup de marge pour améliorer leur efficacité.

De nouveaux types de cellules solaires inorganiques à couches minces sont également en cours de développement à l'échelle du laboratoire. Ces cellules sont basées sur les alliages

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) et $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{S})_4$ (CZTSSe). Cependant, leurs efficacités actuelles restent faibles par rapport à leurs limites théoriques et par rapport aux technologies CIGS et CdTe.

Les cellules solaires CIGS

Les chalcopyrites ($\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$) CIGS sont l'un des matériaux PV à base de chalcogénures les plus représentatifs. Les cellules solaires à base de CIGS ont suscité un grand intérêt puisque leur rendement a atteint 23,35 %. Le développement de ce type de cellules solaires est principalement basé sur l'hétérojonction CdS/CIGS en configuration substrat.

Les cellules solaires CdTe

Les chalcogénures binaires CdTe sont l'un des matériaux PV hautement représentatifs. Les cellules solaires CdTe ont été développées avec beaucoup de succès commercial car leur rendement a atteint 22 %. Le développement de ce type des cellules solaires est principalement basé sur l'hétérojonction CdS/CdTe en configuration superstrat.

Les cellules solaires CZTS

Les kesterites quaternaires $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ CZTSe et $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) sont basées sur des matériaux abondants sur Terre et ayant un faible impact environnemental. Les kesterites sont encore au stade du développement à l'échelle du laboratoire. Leurs efficacités respectives sont : 11% pour CZTS, 12, 5 % pour CZTSe et 12,6 % pour CZTSSe. Le développement de ce type des cellules solaires est principalement basé sur l'hétérojonction CdS/CZTS en configuration substrat.

I.2 Motivation de la thèse

Les systèmes CIGS et CdTe ont montré une efficacité satisfaisante et qu'il est encore possible d'exploiter pleinement le potentiel de ces alliages. Cependant, ils risquent de disparaître pour des raisons économiques et écologiques. Les alliages CIGS contiennent des éléments rares dans la croûte terrestre comme l'indium et le gallium. L'indium est déjà largement utilisé dans l'industrie des écrans à cristaux liquides. Le prix de cet élément pourrait donc considérablement augmenter à l'avenir et avoir une incidence sur le prix et/ou la capacité de production du CIGS. De même, les alliages de CdTe contiennent des éléments critiques tels que le cadmium et le tellure qui sont toxiques. Le défi actuel pour les scientifiques est de mettre en place de

nouveaux types de cellules solaires en couches minces basées sur des éléments abondants et non toxiques. En ce sens, récemment, le kesterite (CZTS, CZTSe et CZTSSe) a suscité un intérêt considérable dans les laboratoires de recherche, de sorte que cette famille de matériaux (cuivre, zinc, étain et soufre ou sélénium) devient prometteuse pour le développement de cellules solaires écologiques [8].

Ces alliages présentent d'excellentes caractéristiques qui permettent de les utiliser comme des absorbeurs dans les cellules solaires à couches minces écologiques telles que :

- Exclusivement formés d'éléments peu toxiques et abondants sur terre.
- Conductivité de type P naturelle due à leurs défauts intrinsèques [9].
- Semi-conducteurs à bande interdite directe adaptés (CZTS~1,5 eV , CZTSe~1,0 eV).
- Bande interdite modifiable par alliage avec d'autres éléments [10].
- Coefficient d'absorption important : supérieur à 10^4 cm^{-1} .
- Hautement compatible avec la technologie CIGS dont la structure cristalline est similaire, ce qui permet un potentiel d'efficacité élevé.

Vu de la grande compatibilité de CZTS avec CIGS, depuis les premiers dispositifs à base de kesterite et selon les connaissances antérieures du CIGS, la configuration des cellules solaires à base de kesterite n'a presque pas varié dans la communauté kesterite, avec une stratégie de "copier/coller" de toutes les connaissances antérieures accumulées après des années de recherche sur CIGS. Bien que cette technologie innovante ait progressé rapidement ces dernières années, ses performances ne sont que la moitié de celles du CIGS. Les meilleurs rendements des cellules solaires Kesterite sont de 12,6 % pour le CZTSSe [11], 12,5 % pour CZTSe [12] et 11 % pour CZTS [13]. Cependant, le rendement de la kesterite à base de CZTSSe n'a pas dépassé 12,6 % depuis 2013. Ce rendement doit être amélioré afin de faciliter la transition entre le laboratoire et le secteur industriel.

Dans ce contexte, il est nécessaire de mener des recherches fondamentales plus approfondies afin de mieux comprendre les limites de l'efficacité des cellules solaires à kesterite. De plus, il faut envisager différentes stratégies pour améliorer les propriétés des différentes parties des cellules solaires, notamment l'absorbeur pur, l'hétérojonction, les interfaces et l'architecture des dispositifs.

L'objectif de cette thèse est de comprendre les raisons du faible rendement des cellules solaires kesterite, puis de mettre en place un programme de travail expérimental et théorique afin

de remédier à certains problèmes limitant le rendement des cellules solaires kesterite. Dans cette thèse, les principaux travaux réalisés portent sur le développement des absorbeurs par voie chimique, l'ingénierie des interfaces avant et arrière, et l'intégration de ces absorbeurs dans des cellules solaires semi-transparentes avec une nouvelle configuration de type superstrat. Il est important de noter que seuls les alliages de kesterite purs à base de sulfure (CZTS) sont abordés dans cette thèse.

I.3 Plan du manuscrit

Après le présent chapitre d'introduction sur l'histoire des cellules solaires inorganiques à couches minces et la motivation de la thèse, le manuscrit a été divisé en deux grandes parties:

Partie 1 : elle est constituée de deux chapitres dont le premier est consacré aux propriétés des alliages de kesterite ainsi qu'à un aperçu des problèmes qui limitent l'efficacité des cellules solaires à base de kesterite. Ensuite, cette partie comprend un autre chapitre sur les techniques de synthèse et les caractérisations utilisées dans cette thèse.

Partie 2 : elle se compose de quatre chapitres, chacun d'entre eux traite d'un problème fondamental de façon expérimentale. Dans cette partie, nous abordons les problèmes liés aux absorbeurs, aux hétérojonctions, aux interfaces. Enfin, nous développons de nouvelles configurations de cellules solaires kesterite en configuration superstrat. Plusieurs améliorations ont été apportées afin d'améliorer l'efficacité de ces cellules solaires superstrat à base de kesterite.

En fin, une conclusion viendra terminer le travail réalisé et présenter des perspectives.

Partie I : État de l'art

Chapitre II. Les cellules solaire Kesterites

Dans ce chapitre, la première section se concentre sur les propriétés fondamentales des alliages de kesterite, plus précisément sur leurs propriétés structurales, optiques et électriques. La deuxième section présente un aperçu du stade actuel de la technologie ainsi que les principaux problèmes rencontrés dans les dispositifs à base de kesterite. Le chapitre se focalise uniquement sur le système kesterite au sulfure pur (CZTS). Cependant, les mêmes considérations sont applicables dans certaines parties aux systèmes kesterites au séléniure (CZTSe) et aux systèmes kesterite mixte de sulfure-séléniure (CZTSSe).

Trois aspects essentiels du dispositif sont présentés :

- Les problèmes liés à l'absorbeur CZTS dans les cellules solaires à base de kesterite.
- L'interface entre la couche absorbante et la couche tampon dans les cellules solaires à base de kesterite.
- L'interface entre la couche absorbante et le contact arrière dans les cellules solaires à base de kesterite.

II.1 Propriétés fondamentales de CZTS

II.1.1 Structure et aspects cristallographiques

Le schéma de l'évolution des matériaux photovoltaïques, du mono matériau vers les alliages quaternaire est présenté en Figure II.1.

La structure cristalline du silicium de type diamant représente le point de départ de la famille des alliages photovoltaïques.

Les composés binaires dérivés de cette structure, ont une formule générale : $A^{III}X^V$ ou $A^{II}X^{VI}$, où A correspond aux cations et X aux anions et II, III, V, VI représentent les colonnes du Tableau périodique des éléments chimiques. En photovoltaïque, les alliages binaires les plus connus sont le GaAs et le CdTe. Ces derniers cristallisent selon la structure de type sphalérite (généralement appelée structure de type zinc blende), qui fait partie du système cristallin cubique.

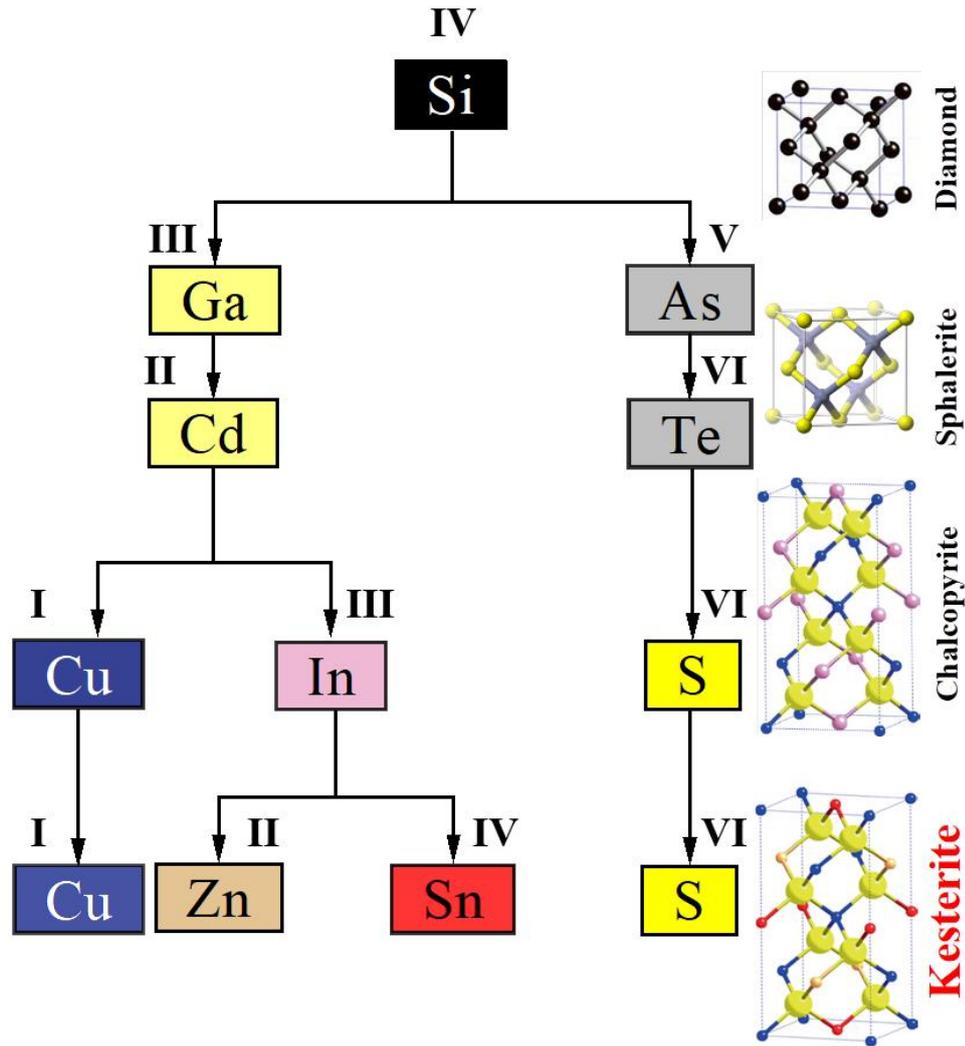


Figure II.1 : Schéma de l'évolution des alliages de type kesterite : à partir du mono (Si) au binaires (GaAs, CdTe), ternaire (CIGS) et quaternaire (CZTS).

Les alliages ternaires sont dérivés de la structure de la sphalérite. Leur structure est formée comme suit : une paire de cations au degré d'oxydation (2+) a été remplacée par un cation au degré d'oxydation (1+) et un autre cation au degré d'oxydation (3+). Dans les alliages ternaires, il y a deux espèces des cations différentes (A et B), ce qui donne une formule générale : ABX_2 . En photovoltaïque, les alliages ternaires les plus connus sont le $CuInS_2$ (CIS) et le $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ (CIGS). Ces derniers cristallisent selon la structure de type chalcopyrite, qui fait partie du système cristallin tétragonal. Ainsi, les cellules solaires basées sur ces alliages portent le label "cellules solaires chalcopyrite". Il est intéressant de remarquer que le Gallium (Ga) dans CIGS ne représente pas un troisième cation, mais plutôt une substitution partielle de l'Indium (In). Donc, le CIGS appartient aux alliages ternaires.

Les alliages quaternaires sont dérivés de la structure chalcopyrite. Leur structure est formée comme suit : une paire de cations au degré d'oxydation (3+) a été remplacée par un cation au degré d'oxydation (2+) et un autre cation au degré d'oxydation (4+). Les alliages quaternaires, sont composés de trois cations différents (A, B et C), ce qui donne une formule générale : A_2BCX_4 . En photovoltaïque, l'alliage quaternaire le plus connu est le Cu_2ZnSnS_4 (CZTS). La structure cristalline de cet alliage est la kesterite qui fait partie du système cristallin tétragonal [14]. Les cellules solaires basées sur CZTS portent le nom de "cellules solaires kesterite".

La Figure II.2 montre la structure de type kesterite avec les positions des cations et anions. Cette structure est caractérisée par une superposition de cations de plans de Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Sn et Cu-Zn aux niveaux $Z=0, 1/4, 1/2$ et $3/4$. Les degrés d'oxydation de chaque cation et anion sont indiqués sur la Figure II.2.

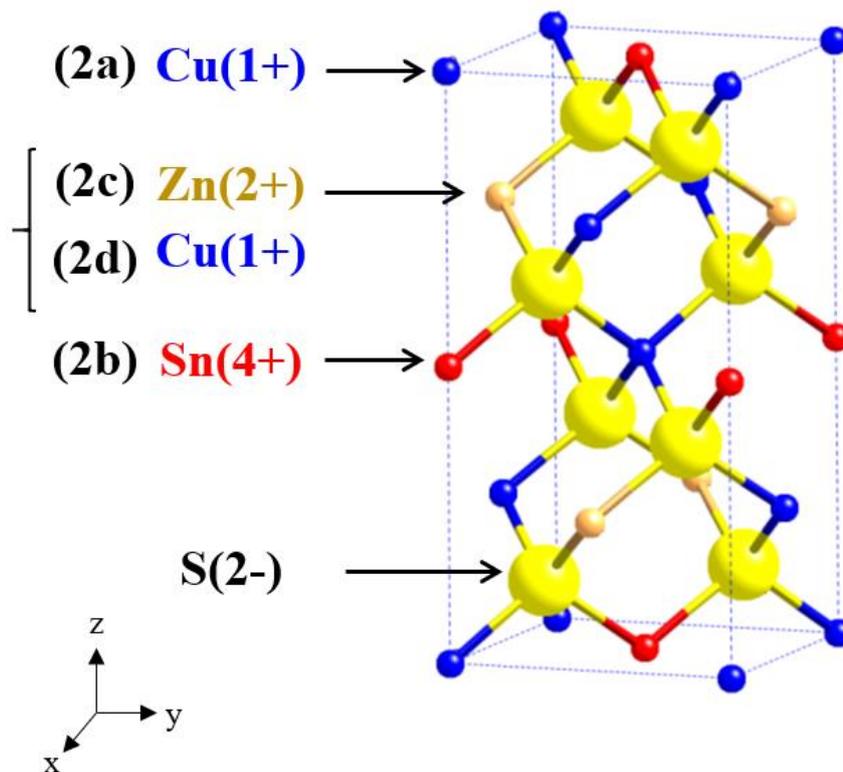


Figure II.2 : Structure cristalline de type kesterite (CZTS). Reproduit avec permission[15]. Copyright 2011, Elsevier.

II.1.2 Propriétés optiques

Le coefficient d'absorption et le bandgap optique d'un semi-conducteur sont des propriétés fondamentales, en particulier pour son utilisation comme absorbeur dans les cellules solaires. La bande interdite de l'absorbeur détermine le rendement maximal possible d'une cellule solaire. Ce rendement est défini par la limite Shockley-Queisser, lorsque cet absorbeur est utilisé dans une cellule solaire à simple jonction [16]. La Figure II.3 montre le modèle Shockley-Queisser qui est un point de repère dans l'analyse des dispositifs photovoltaïques. Il permet de définir le cas idéal qui sert de référence pour une cellule solaire réelle [17]. Le domaine du gap optique pour les alliages de kesterites (CZTSe, CZTSSe et CZTS) est représenté sur la Figure (II.3).

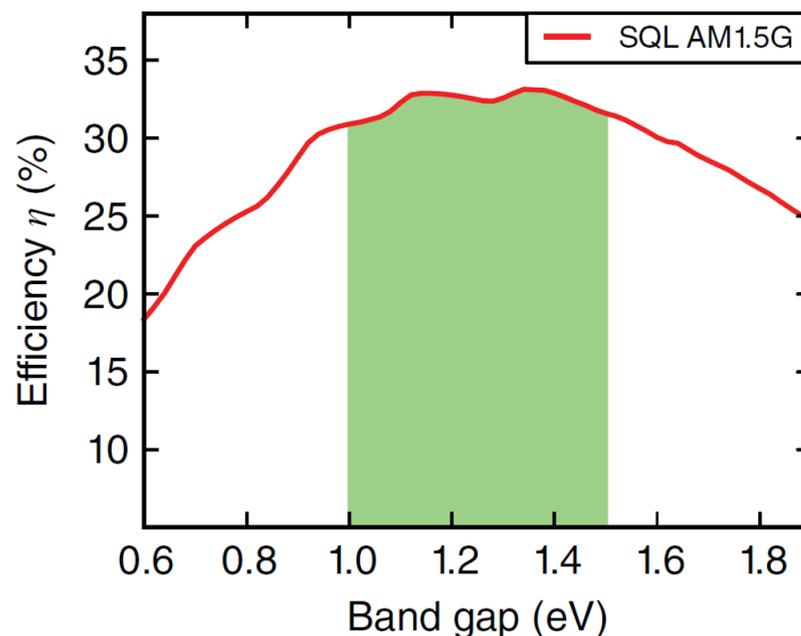


Figure II.3 : Efficacité des cellules solaires en fonction du gap de l'absorbeur E_g déduit du modèle de Shockley-Queisser avec un spectre solaire AM1.5G. Reproduit avec permission [18]. Copyright 2015, John Wiley and Sons.

Le coefficient d'absorption des alliages de sulfure pur CZTS est de l'ordre de 10^4 cm^{-1} et le gap est d'environ 1,5 eV (voir Figure II.4). Le coefficient d'absorption élevé dans CZTS semble idéal pour leur utilisation comme absorbeur dans les cellules solaires à couches minces. Basé sur le modèle de Shockley-Queisser avec un spectre solaire AM1.5G, le rendement d'une cellule solaire idéale à base de CZTS ayant un gap de 1,5 eV peut atteindre 33 %.

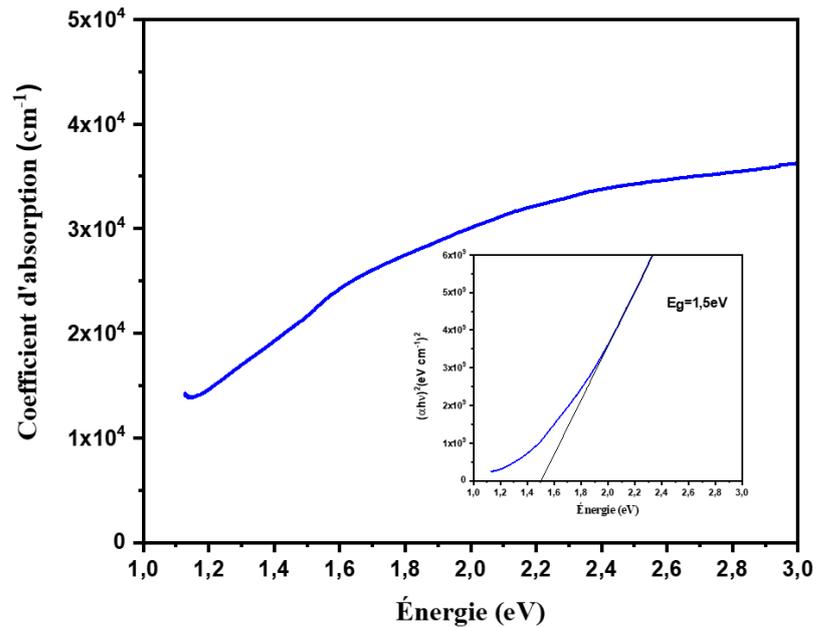


Figure II.4 : Coefficient d'absorption et bande interdite de CZTS en couche mince.

II.1.3 Propriétés électriques et défauts

Les propriétés électriques tels que le type, la densité et la mobilité des porteurs sont des paramètres clés qui jouent un rôle important dans les propriétés de transport des porteurs dans tous les dispositifs opto-électroniques [19]. Dans les cellules solaires, le type de porteur (p ou n), déterminera l'architecture du dispositif. La densité de porteurs majoritaires affecte la durée de vie de la recombinaison et la largeur de déplétion. La mobilité des porteurs, en particulier des porteurs minoritaires, affecte la longueur de diffusion, ce qui a un impact significatif sur la collecte du courant [19].

Dans les absorbeurs CZTS, le type de porteurs majoritaires est le type p avec une concentration de porteurs comprise entre 10^{16} cm^{-3} et 10^{17} cm^{-3} . Pour la mobilité, il existe plusieurs rapports sur la mobilité des absorbeurs CZTS, la plupart d'entre eux étant déterminés par une technique d'effet Hall classique. Des valeurs comprises entre 1 et $9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ont été rapportées [20]. Cependant, l'application directe de mesures classiques de Hall aux absorbeurs CZTS peut être problématique en raison de la conductivité relativement faible de ce dernier [21]. Gunawan et al. [22] ont développé un système basé sur une méthode de Hall à dipôle parallèle rotatif, qui permet en principe de surmonter le problème de la faible conductivité. En utilisant cette technique, les auteurs ont pu déterminer une mobilité de $0,4\text{-}0,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour les absorbeurs CZTSSe. Ces valeurs sont bien en dessous de celles obtenues par le système Hall classique à champ continu.

Récemment, Gunawan et al. ont amélioré leur système qui sera capable d'extraire les propriétés des porteurs majoritaires et minoritaires en même temps en utilisant le nouveau système nommé Carrier-resolved photo-Hall effect [23].

Les défauts de réseau sont des propriétés importantes des matériaux et sont indispensables à leurs applications dans les cellules solaires. Ces défauts agissent directement sur la génération, la séparation et la recombinaison des paires électron-trou. Selon les travaux théoriques de l'équipe du Professeur S.H. Wei (NREL, Boulder Colorado), il existe trois types de défauts : les lacunes ($V_{Cu}, V_{Zn}, V_{Sn}, V_S$), les défauts anti-sites ($Cu_{Zn}, Zn_{Cu}, Cu_{Sn}, Sn_{Cu}$) et les défauts interstitiels (Cu_i, Zn_i, Sn_i) [9]. Certains défauts permettent le dopage de type p de CZTS comme : V_{Cu}, V_{Zn}, Cu_{Zn} , tandis que d'autres conduisent à un dopage de type n comme Zn_{Cu}, Sn_{Zn}, Cu_i . D'après la Figure II.5, l'énergie de formation de tous les défauts de type p est inférieure à celle de tous les défauts de type n. Par conséquent, les absorbeurs CZTS présentent toujours une conductivité de type p plutôt que de type n.

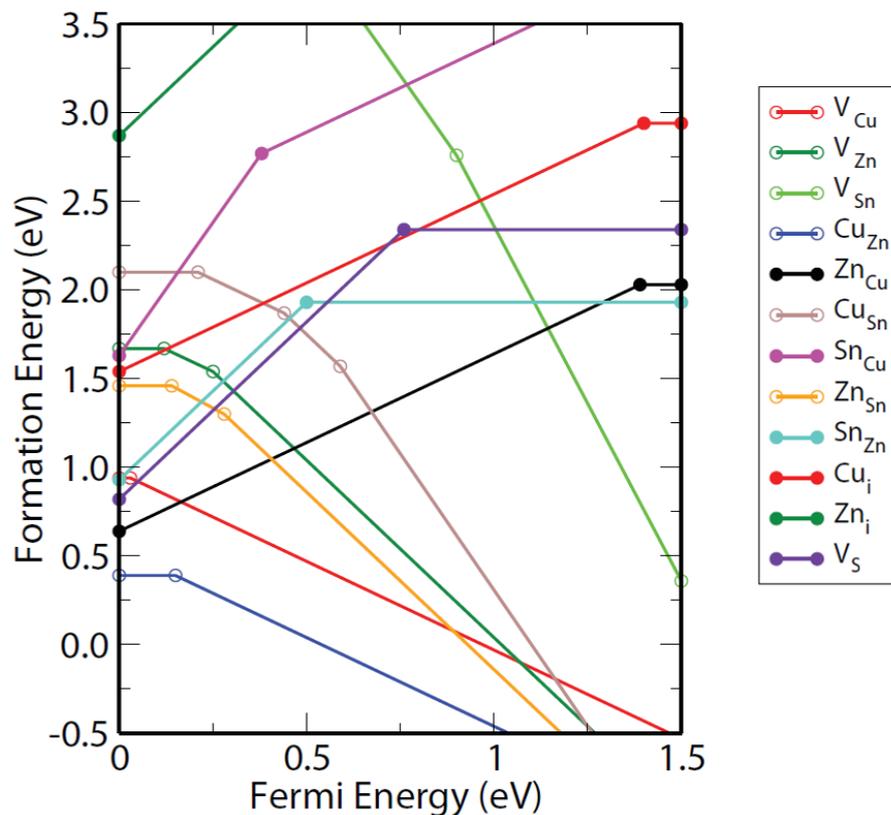


Figure II.5 : Le changement de l'énergie de formation des défauts dans CZTS en fonction de l'énergie de Fermi. Reproduit avec permission [9]. Copyright 2013, Wiley-VCH

II.2 Aperçu des problèmes rencontrés dans les cellules solaires CZTS

Dans les cellules solaires à couches minces, chaque partie du dispositif joue un rôle important sur leur efficacité. Dans cette section, nous présentons les principaux problèmes rencontrés dans les cellules solaires à base de kesterite, notamment les problèmes liés à la couche absorbante et aux interfaces avant et arrière des dispositifs. Il est nécessaire d'aborder ces problèmes en détail afin d'explorer le potentiel des cellules solaires à base de kesterite. Le schéma de la Figure II.6 montre les différents problèmes liés à l'absorbeur et aux interfaces des cellules solaires en kesterite. Nous présentons d'abord les problèmes liés à l'absorbeur, puis les problèmes d'interface avant au niveau de l'hétérojonction absorbeur-tampon, et enfin les problèmes d'interface arrière. Un aperçu de chaque problème est donné en Figure II.6.

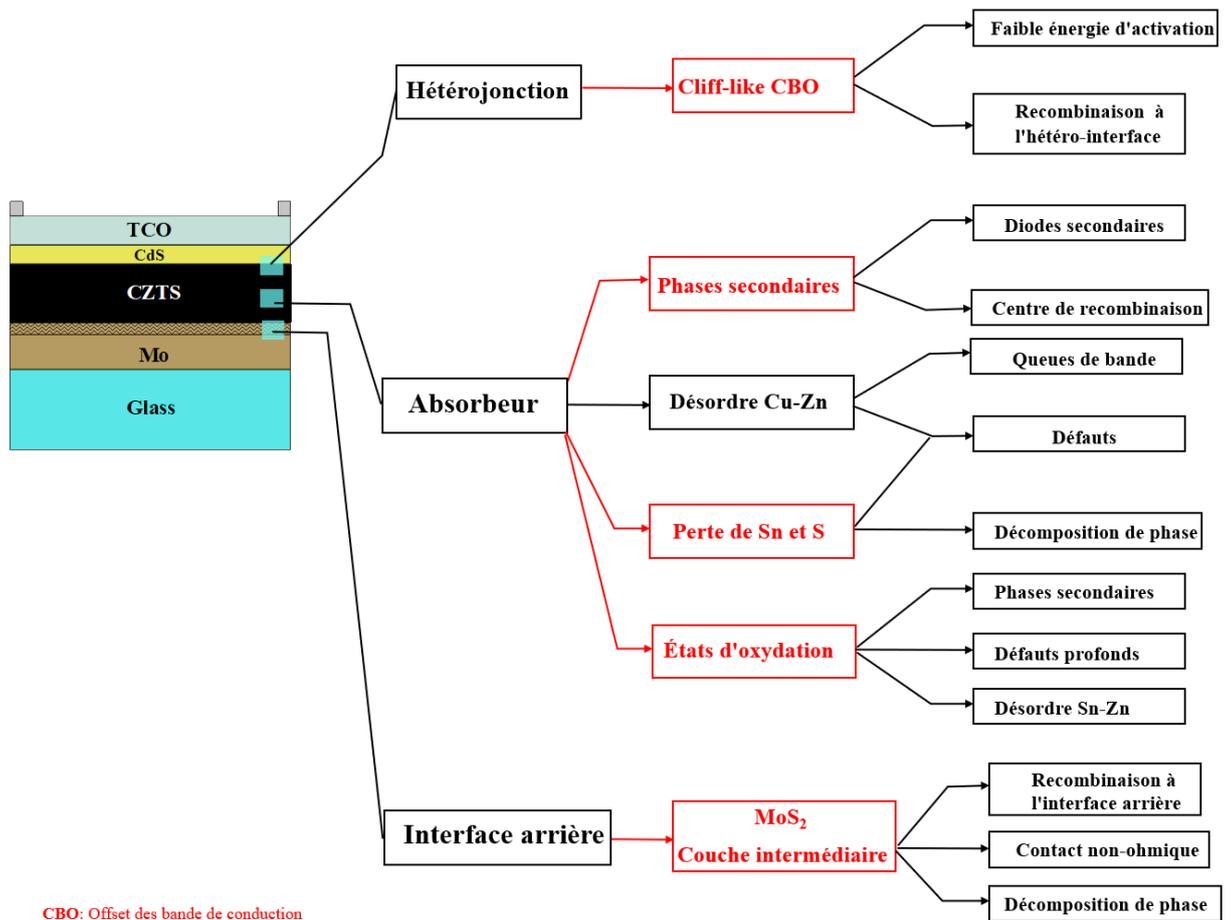


Figure II.6 : Les principaux problèmes limitant l'efficacité des cellules solaires CZTS.

II.2.1 Absorbeur

II.2.1.1 Les phases secondaires

La synthèse de couches minces de kesterite (CZTS) monophasé est une étape essentielle pour produire des cellules solaires à haute efficacité. En raison du nombre d'éléments dans les alliages de kesterite quaternaire, l'obtention d'un matériau monophasé est délicate car les possibilités de formation de phases secondaires sont nombreuses. La Figure II.7 montre la région de potentiel chimique stable calculée pour le CZTS sur la base des études théoriques de l'équipe du professeur S.H. Wei (NREL, Boulder Colorado) [9]. La petite zone noire montre les potentiels chimiques sous lesquels le CZTS est thermodynamiquement stable par rapport aux différentes phases secondaires binaires et ternaires. Il est clair qu'il existe une forte possibilité de formation de divers composés secondaires, tels que CuS, ZnS, SnS, Cu₂S, SnS₂ et Cu₂SnS₃. Il est donc intéressant de savoir si une combinaison particulière de phases secondaires est préférable (ou "moins nocive") en termes d'influence sur les propriétés des films et des cellules solaires. Ci-dessous quelques hypothèses sont présentées.

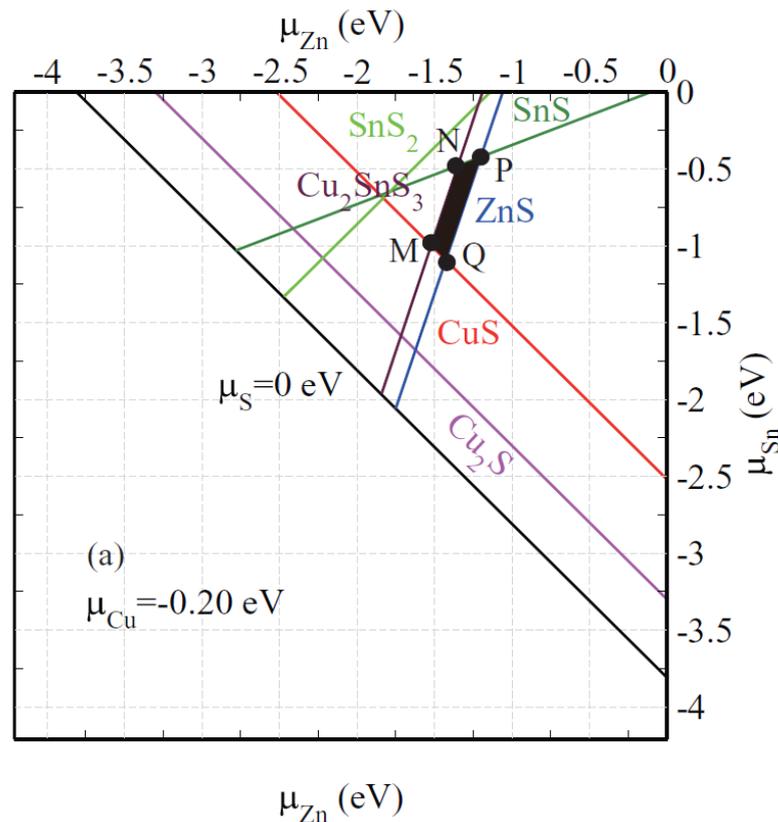


Figure II.7 : La région de potentiel chimique stable du CZTS (zone noire). Reproduit avec permission [9]. Copyright 2013, Wiley-VCH.

La présence des alliages semi-conducteurs tels que Cu_2xS , SnS , Cu_2SnS_3 , qui ont une bande interdite inférieure à celle du CZTS comprise entre 1 et 1,3 eV, pourrait agir comme des centres de recombinaison [24]. Cela pourrait diminuer l'énergie d'activation et réduire la tension de circuit ouvert de la cellule solaire [25]. De plus, la présence de CuS , qui est conducteur, peut provoquer un court-circuit de la cellule solaire.

La présence des alliages semi-conducteurs de type n tels que SnS_2 et ZnS , qui ont des bandes interdites plus larges que CZTS (2,5 eV pour SnS_2 et ZnS 3,7 eV), pourrait former des diodes secondaires à l'intérieur de la couche absorbante [8,26,27]. De plus, la présence de phases secondaires à haute résistance telles que le ZnS entraîne une résistivité élevée de l'absorbeur. Cela conduit à une chute de la densité de courant et du facteur de remplissage de la cellule solaire.

En raison de la grande importance de l'obtention d'un matériau de type kesterite pur pour une application dans les cellules solaires à couches minces, le défi consiste donc à produire des couches minces à base de kesterite sans phases secondaires. La première partie expérimentale du chapitre IV étudiera en détail les propriétés structurales des couches minces de kesterite réalisées dans le cadre de cette thèse afin de développer un matériau kesterite monophasé.

II.2.1.2 Le désordre Cu-Zn

Dans la structure de la kesterite les cations Cu^+ et Zn^{2+} ont des tailles proches et la même configuration électronique. Par conséquent, Cu^+ et Zn^{2+} peuvent être substitués l'un à l'autre [10,20]. Ce phénomène a été observé expérimentalement par Professeur S.Schorr (HZB, Berlin) à partir des analyses de diffraction des neutrons [15]. Les positions des cations ont été déterminées. Cette étude a mis en évidence que le Zn^{2+} du site 2c est partiellement occupé par le Cu^+ et que le Cu^+ du site 2d est partiellement occupé par le Zn^{2+} (voir Figure II.8) [14]. Ce processus d'échange de cations dans la structure de la kesterite correspond au désordre Cu-Zn. En raison de ce désordre, le terme "kesterite désordonnée" est apparu.

La transition de phase ordre-désordre a été mesurée à 259 ± 10 °C dans le CZTS [28]. Comme la formation de la phase CZTS nécessite une température plus élevée, toutes les couches minces CZTS obtenues par sulfuration à haute température ont une structure désordonnée. Par conséquent, une grande population de défauts antisites tels que Cu_{Zn} et Zn_{Cu} sont présents du fait du désordre et de la faible énergie de formation de ces défauts [10]. De plus, ces défauts se compensent en formant des paires d'antisites ($\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}$) dont l'énergie de formation est encore plus faible. Par conséquent, de fortes fluctuations du potentiel électrostatique sont introduites.

Celles-ci génèrent des queues de densité d'états localisés dans le gap de l'absorbeur et limitent ainsi le V_{oc} directement lié à ce gap apparent (Figure II.9).

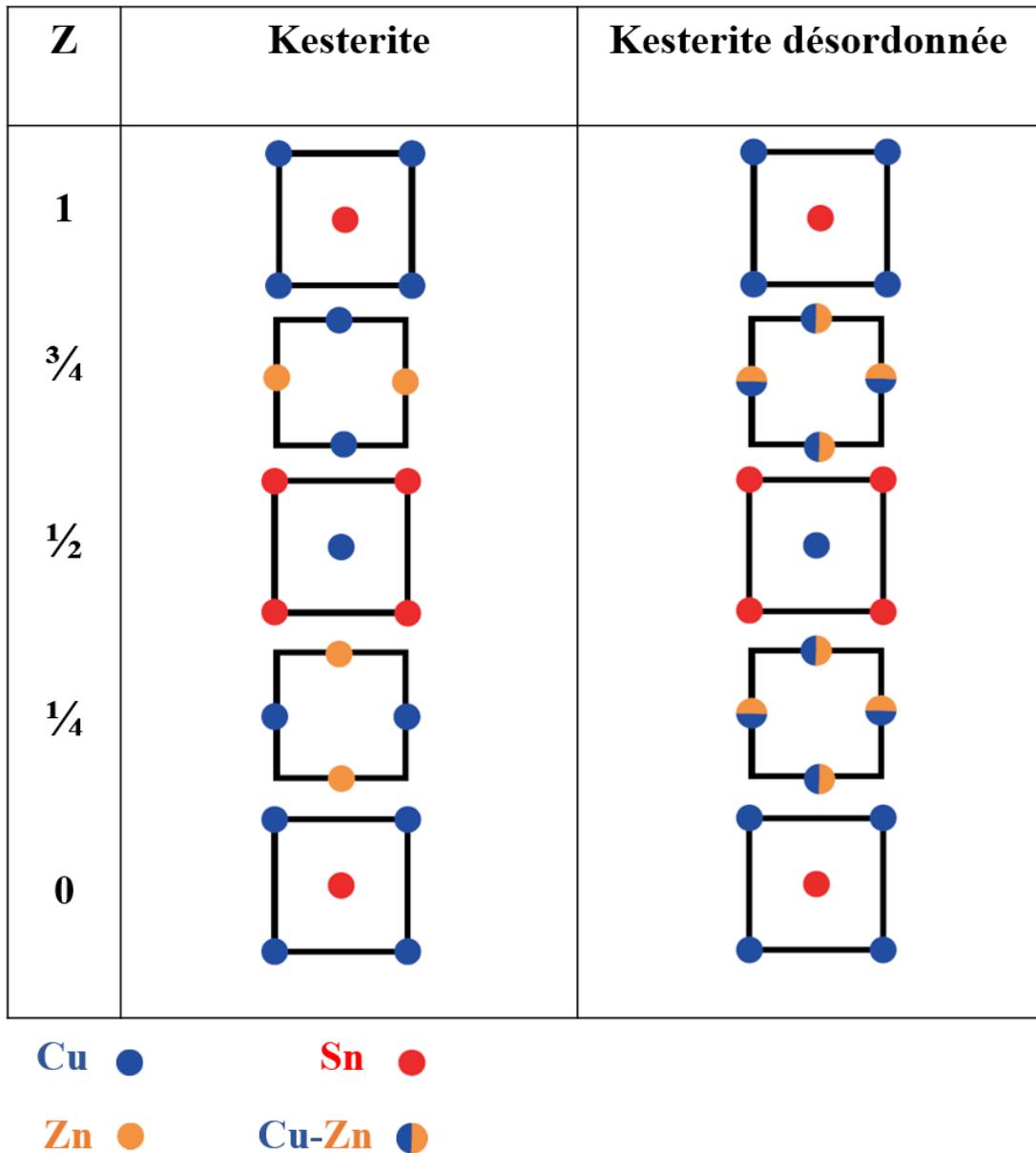


Figure II.8 : Positions des cations (Cu, Zn, Sn) sur le plan a-b dans la structure ordonnée et désordonnée de type kesterite. Les chiffres indiquent la valeur z (par rapport à l'axe cristallographique c). Reproduit avec permission [14]. Copyright 2015, John Wiley and Sons.

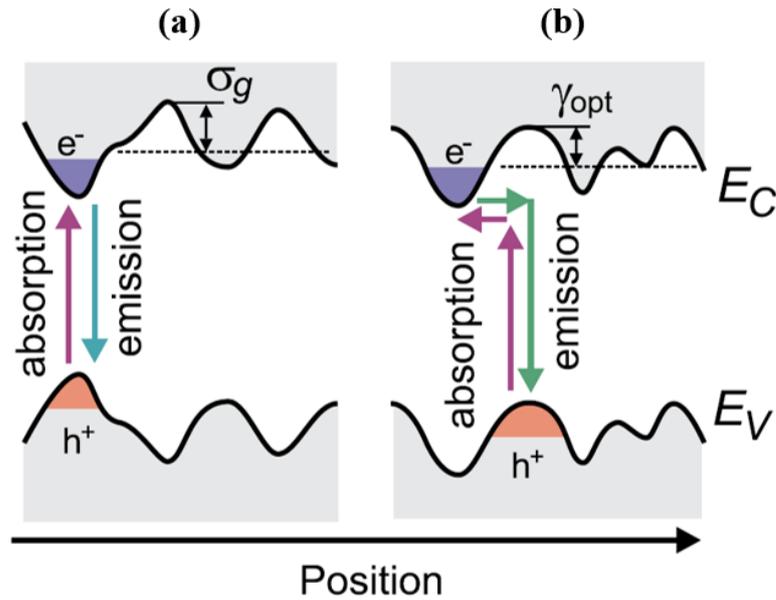


Figure II.9 : (a) Schéma des fluctuations du bandgap et (b) fluctuations du potentiel électrostatique. Reproduit avec permission [29]. Copyright 2013, AIP Publishing LLC.

II.2.1.3 Le degré d'oxydation

Pour obtenir un absorbeur CZTS de haute qualité, il faut résoudre la plupart des problèmes fondamentaux afin d'obtenir un matériau monophasé avec peu de défauts néfastes. Ainsi, l'environnement chimique local a une grande influence sur les défauts et sur la phase cristallographique. Dans certains alliages, il est possible que certains cations se trouvent dans plusieurs états d'oxydation possibles, ce qui pose de nombreux problèmes.

Le CZTS est l'un des alliages qui souffrent de ce problème. Ce dernier est composé de trois éléments (Cu, Zn, Sn), dont Cu et Sn peuvent se trouver dans plusieurs états d'oxydation : Cu^+ et Cu^{2+} , Sn^{2+} et Sn^{4+} . En ce qui concerne l'élément Zn, le degré d'oxydation ne pose pas de problème car il existe uniquement sous forme de Zn^{2+} . Les différents degrés d'oxydation dans $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sont Cu^+ , Zn^{2+} , Sn^{4+} et S^{2-} . Si le Cu^{2+} est présent dans le CZTS, cela conduit à former des phases secondaires liées au Cu^{2+} , comme le CuS. Les autres cations peuvent également former des phases secondaires liées à Sn et Zn.

Si le Sn est présent sous forme Sn^{2+} , en plus des phases secondaires, cet état d'oxydation particulier provoque un désordre important ou une forte possibilité d'occupation des sites Zn [30]. Dans ce cas, la possibilité de former des défauts antisites Sn_{Zn} devient beaucoup plus élevée. Toujours selon les travaux théoriques de l'équipe du professeur S.H. Wei [9], ces travaux

montrent que l'antisite Sn_{Zn} préfère se lier à un ou deux antisites voisins de Cu_{Zn} . Par conséquent, la formation plus facile de l'antisite Sn_{Zn} conduirait également à la formation d'un ou deux antisites Cu_{Zn} . Ainsi, la formation de groupes de défauts $[\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}]$ ou $[2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}]$ devient facile. Les groupes de défauts $[\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}]$ et $[2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}]$ agissent comme des défauts profonds de centres de recombinaison. Cela influe directement sur la fluctuation du potentiel électrostatique et la durée de vie des porteurs minoritaires [12].

Le degré d'oxydation détermine également la nature des défauts dans les CZTS. Avec les degrés d'oxydation Cu^+ , Zn^{2+} et S^{4+} , des défauts accepteurs de V_{Cu} très peu profonds peuvent se former. Ces défauts contribuent à la conductivité de type p du CZTS [9]. De même, une ingénierie favorable des degrés d'oxydation peut supprimer les défauts ou groupes de défauts défavorables dans les CZTS. Récemment (2020), Li et al. ont rapporté une nouvelle stratégie pour supprimer la formation des défauts $2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$ et la fluctuation de potentiel associée [31]. Cette nouvelle stratégie est réalisée par l'ingénierie de l'environnement chimique local des absorbeurs CZTSe durant la croissance [12]. Cette recherche a conduit à la fabrication de cellules solaires CZTSe avec un rendement de 12,5 % (le record actuel) [12]. La présente stratégie offre une nouvelle direction prometteuse pour le contrôle de la formation de défauts défavorable et l'ingénierie de l'environnement chimique local pendant la croissance des matériaux kesterite.

II.2.2 Hétérojonction

Dans la conversion de l'énergie photovoltaïque, un photon incident fournit de l'énergie à l'absorbeur, ce qui excite l'électron de la bande de valence à la bande de conduction (Fig.II.10). Dans une cellule solaire photovoltaïque, un mécanisme permet de récupérer les électrons excités (et l'énergie qui leur est associée) avant qu'ils ne retournent à leur état de départ. En général, ce phénomène est assuré par une interface entre un semi-conducteur de type n et un semi-conducteur de type p, appelée jonction. Si la largeur de bande interdite et l'affinité électronique du semi-conducteur p/n sont différentes, cette zone est connue sous le nom d'hétérojonction. Le rôle de l'hétérojonction est de séparer les électrons et les trous (états d'électrons vacants) et de les rassembler aux électrodes opposées du dispositif pour produire un potentiel électrique afin d'alimenter un circuit [32].

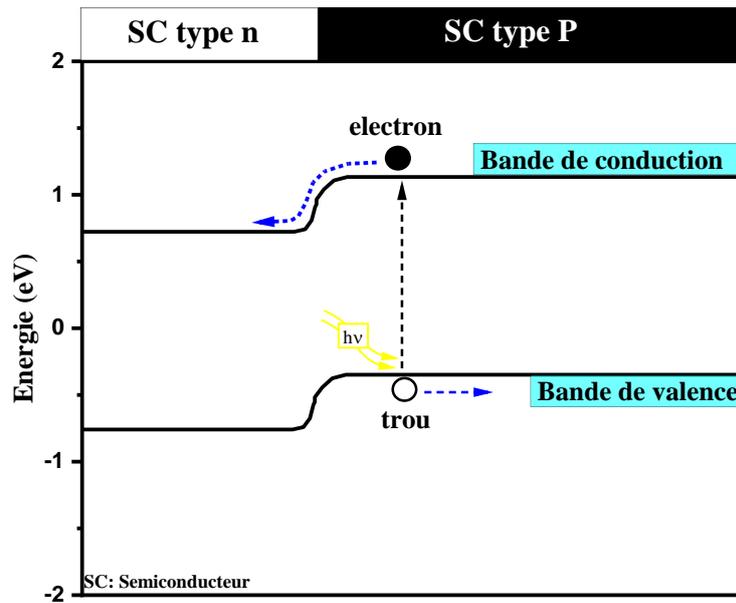


Figure II.10 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque.

Aux niveaux de l'hétérojonction, les bandes d'énergie de deux semi-conducteurs différents se rejoignent, ce qui entraîne un alignement des bandes, nommé offset des bandes. L'offset des bandes de conduction et l'offset des bandes de valence sont désignés respectivement par CBO et VBO.

La Figure II.11 montre un diagramme de bande d'hétérojonction, avec l'hypothèse que $E_g^b > E_g^a$. A l'interface, lorsque le maximum de la bande de conduction (CBM) de tampon (type n) est supérieur à celui de l'absorbeur (type p) et que le maximum de bande de valence (VBM) de tampon est inférieur à celui de l'absorbeur, l'alignement de la bande est de type I (CBO positif « Spike-like CBO »). En revanche, lorsque le maximum de la bande de conduction du tampon est inférieur à celui de l'absorbeur, l'alignement de la bande est du type II (CBO négatif « Cliff-like CBO »).

Un alignement de bande défavorable se présentera plutôt sous forme de cliff-like CBO (type II), où la position de la bande de conduction du tampon est inférieure à celle de l'absorbeur (voir Figure II.11). Le problème se pose sous illumination, où les électrons du tampon peuvent facilement se recombiner avec les trous de l'absorbeur à l'interface. Cette situation entraîne une recombinaison dominante à l'hétéro-interface, surtout lorsque la concentration de défauts est importante.

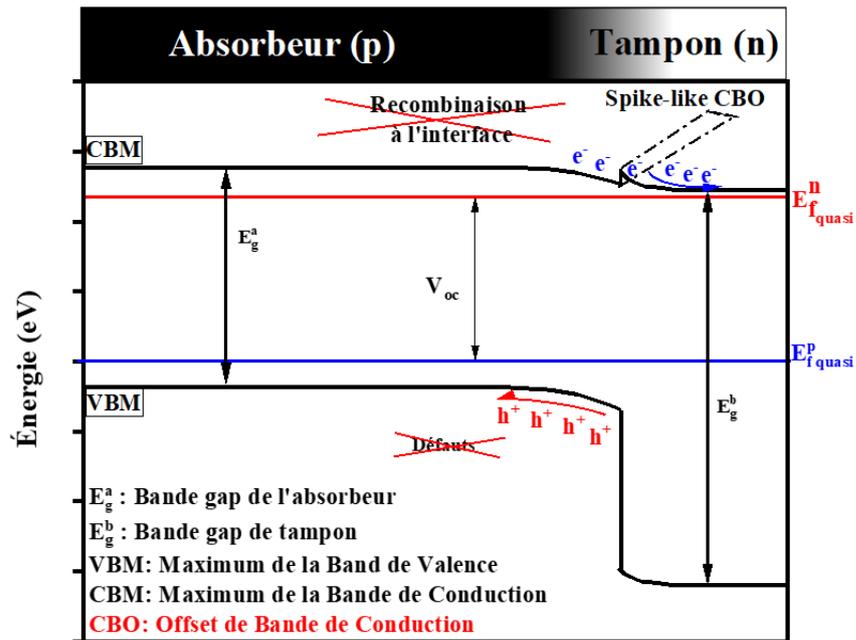
Dans les cellules solaires à hétérojonction de type II, l'énergie d'activation est égale à la différence entre la bande de conduction du tampon à l'interface et la bande de valence maximale (VBM) de l'absorbeur en volume. Ainsi, une cellule solaire à hétérojonction de type II présente une énergie d'activation E_a inférieure à l'énergie de gap de l'absorbeur. Cela se traduit par une faible tension en circuit ouvert V_{oc} . La relation entre l'énergie d'activation et le V_{oc} est donnée par l'équation (II.1) [10,33,34].

$$V_{oc} = \frac{E_a}{q} - \frac{AkT}{q} \ln \left(\frac{J_{00}}{J_L} \right) \quad (\text{II.1})$$

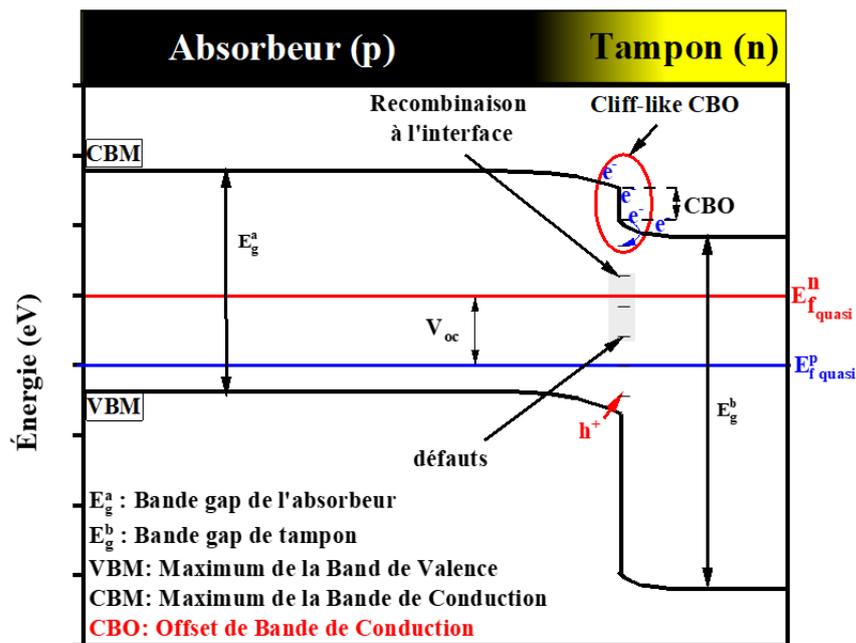
où E_a est l'énergie d'activation du mécanisme de recombinaison dominant, q est l'unité de charge, A le facteur d'idéalité de la diode, k est la constante de Boltzmann, J_{00} est le facteur de courant inverse en saturation et J_L est la densité du courant généré par la lumière.

Un alignement de bande idéal pour les cellules solaires à hétérojonction est un CBO de type I légèrement positif (Spike-like CBO) comme indiqué sur la Figure II.11. Si la pointe devient trop élevée, les électrons photogénérés qui circulent de l'absorbeur vers le contact avant seront bloqués par une grande barrière électronique à l'hétéro-interface. Minemoto et al [35], dans leur travail d'analyse théorique sur les cellules solaires à chalcopyrite CIGS, ont souligné que des rendements élevés ne pouvaient être atteints que lorsque le CBO à l'interface CIGS/CdS se situait entre 0 et 0,4 eV. Lorsque le CBO est supérieur à 0,4 eV, le J_{sc} diminue de manière significative car les électrons photogénérés ne peuvent plus passer du CIGS vers le contact avant à cause de la barrière élevée à l'hétéro-interface.

Dans le cas des cellules solaires de chalcopyrite CIGS, le CdS est généralement employé comme couche tampon dans les cellules solaires de kesterite CZTS. L'alignement de la bande de conduction à l'hétéro-interface CdS/CIGS est positif (Spike-like CBO) avec un offset de bande adéquat de 0,2-0,3 eV, ce qui facilite la séparation des charges. L'énergie d'activation des cellules solaires CIGS à haut rendement est proche de l'énergie de bande interdite de l'absorbeur. Ce qui signifie que le V_{oc} est dominé par la recombinaison dans la zone de charge de l'espace (ZCE) plutôt que par la recombinaison de l'interface [33,36,37].



Spike-like CBO → Hétérojonction de type I



Cliff-like CBO → Hétérojonction de type II

Figure II.11 : Diagramme de bande à l'hétérojonction absorbeur/tampon dans le cas d'une hétérointerface de type I et de type II respectivement.

Dans les cellules solaires de kesterite CZTS, l'offset des bandes de conduction (CBO) à l'hétéro-interface CdS/CZTS est l'un des principaux obstacles empêchant la production des cellules solaires à haute efficacité [10,37,38]. Ainsi, l'optimisation du type d'alignement de bande

entre le tampon et l'absorbeur est indispensable pour améliorer l'efficacité. Afin de comprendre pourquoi le déficit en V_{oc} des cellules solaires CZTS est si important et de pouvoir remédier à ce problème, il est essentiel de déterminer l'alignement de la bande entre le tampon CdS et l'absorbeur CZTS expérimentalement [39]. Un résumé de tous les précédents travaux sur l'alignement des bandes de l'hétéro-interface CZTS/CdS est présenté dans le Tableau II.1.

Hétéro- interface	CBO (eV)	η (%)	V_{oc} (mV)	Jsc (mA/cm²)	FF (%)	Réf
CdS/CZTS	-0,33	4,1	541	13,0	59,8	Bär et al (2011) [40]
	+0,41	8,41	661	19,5	65,8	Haight et al (2011) [41]
	+0	7,1	630	18,8	60	Tajima et al (2013) [42]
	-0,06	/	/	/	/	Li et al (2012) [43]
	-0,34	3,2	581	11,1	49,4	Santoni et al (2013) [44]
	-0,24	1,5	480	8,9	35,7	Yan et al (2014) [39]
	-0,13	/	/	/	/	Dong et al (2014) [45]
	-0,28	/	/	/	/	Chen et al (2016) [46]
	-0,13	7,82	672,5	20,65	56,29	Yan et al (2018) [13]
	-0,04	11,01	730,6	21,74	69,27	Yan et al (2018) [13]
	-0,13	/	/	/	/	Tamin et al (2020, Chapitre VI)
	-0,09	/	/	/	/	Tamin et al (2020) [8,47]

Tableau II.1 : Comparaison des valeurs de l'offset de bande de conduction (CBO) à l'hétéro-interface CdS/CZTS à partir de la littérature.

Selon l'état de l'art, le CBO à l'hétérointerface CdS/CZTS est plutôt négatif (type II). Cependant, les valeurs expérimentales rapportées varient considérablement. En se référant aux travaux expérimentaux décrits dans le Tableau II.1, les mesures du CBO allaient de -0,34 eV à 0eV [8,39,40,42–47]. Seule l'équipe d'IBM a rapporté un CBO positif (type I) de +0,41 eV par Haight et al [41]. Ces différentes valeurs peuvent être dues au traitement de surface de l'absorbeur CZTS et/ou à tout traitement thermique avant ou après le dépôt du tampon CdS. Récemment, C. Yan et al. (2018) [13] ont rapporté que le traitement thermique rapide de l'hétérojonction CdS /CZTS améliore le CBO, passant de -0,13 eV à -0,04 eV. En outre, les auteurs ont atteint le record mondial de CZTS en se basant sur cette stratégie. Cependant, le déficit en V_{oc} ($E_g/q - V_{oc}$) est encore trop grand (~ 769 mV) pour atteindre une efficacité aussi forte que celle du CIGS.

Certains travaux expérimentaux visent l'amélioration de CBO en substituant le CdS par des matériaux alternatifs ayant un gap plus large. Les matériaux utilisés sont : In_2S_3 , $\text{ZnO}_x\text{S}_{1-x}$, ZnSnO , $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_x\text{S}_{1-x}$ [39,48–50]. Des améliorations considérables du V_{oc} ont été obtenues en utilisant les couches tampons $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}$ et $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$. Cependant, le déficit en V_{oc} des cellules est encore trop important [48,49].

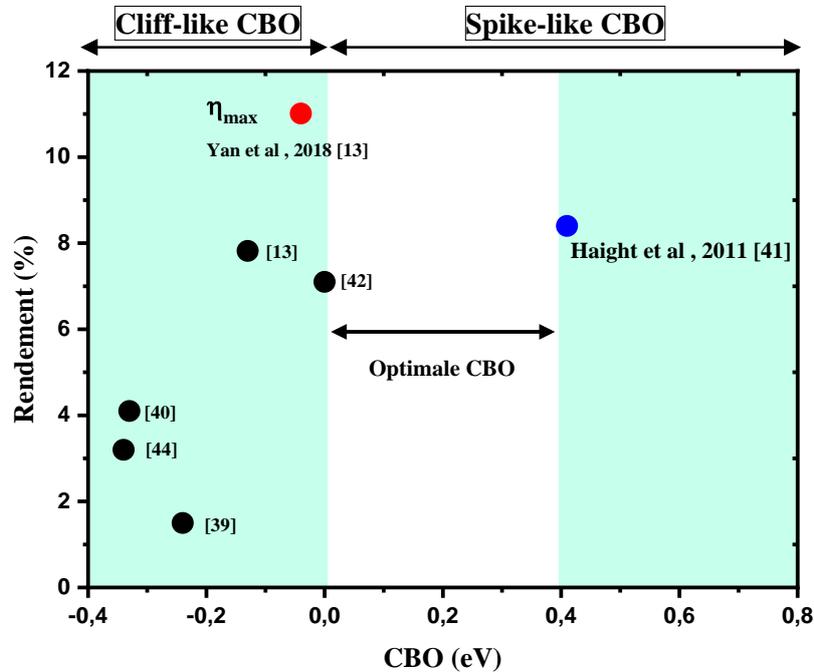


Figure II.12 : valeurs de CBO en fonction de rendement actuel.

La Figure II.12 montre l'offset de bande de conduction CBO en fonction de l'efficacité mentionnée dans la littérature, on peut établir une corrélation globale entre le CBO mesuré à l'hétéro-interface CZTS/CdS par les différents groupes : les cellules à faible efficacité présentent souvent un offset négatif important de type II, alors que la plupart des cellules à haute efficacité ont un offset quasi plat. Seule l'équipe d'IBM a rapporté des valeurs de CBO positives légèrement supérieures à la plage optimale (0-0,4 eV) avec une efficacité satisfaisante de 8,4 % [41].

En s'inspirant des précédentes cellules solaires CIGS, il est indispensable de modifier l'offset de bande de conduction à l'hétérojonction CdS/CZTS pour réduire la recombinaison de l'interface et le déficit de V_{oc} associé. Une étude plus approfondie est donc nécessaire pour résoudre ce problème.

La substitution partielle et/ou complète des cations dans la structure de CZTS pourrait être une solution afin de résoudre les problèmes de l'offset de bande de conduction. Cependant,

aucun travail expérimental n'a été effectué jusqu'à présent pour évaluer l'effet de la substitution de cations sur l'alignement de la bande à l'interface tampon/absorbeur. Ainsi, une étude plus approfondie sur la relation entre la largeur de gap de l'absorbeur, l'offset de bande de conduction et le déficit en V_{oc} est nécessaire.

Ainsi, dans le chapitre V, l'alignement des bandes CZTS/CdS a été évalué expérimentalement en utilisant l'approche du traitement thermique de l'hétérojonction. Ensuite, dans le chapitre VI, nous avons exploré l'approche de substitution partielle du Zn par le Cd et le Mn, dans la structure CZTS afin d'améliorer l'offset de bande de conduction.

II.2.3 Interface arrière

Dans cette section, nous abordons le problème de la couche de contact arrière dans les cellules solaires en kesterite. Le rôle principal de la couche de contact arrière dans les cellules solaires est de fournir un contact électrique positif afin de récupérer les trous. Bien que cette couche soit principalement utilisée pour cette tâche, elle doit également répondre à d'autres exigences : avoir une faible résistivité, avoir une bonne réflectance dans le visible, avoir une bonne adhésion avec le substrat, avoir une faible rugosité, avoir un coefficient de dilatation thermique similaire à celui du substrat ainsi qu'une bonne stabilité chimique à haute température pendant la croissance de l'absorbeur et enfin avoir un contact ohmique avec celui-ci.

Depuis les premiers dispositifs à base de kesterite et selon les connaissances acquises précédemment sur le CIGS, le verre sodo-calcique a été le substrat le plus courant et le Mo généralement utilisé pour le contact électrique arrière. Jusqu'en 2012, ce point n'a pas été abordé dans la communauté kesterite, qui a poursuivi une stratégie de " copier/coller " de toutes les connaissances antérieures accumulées après des années de recherche sur le CIGS [51,52]. En 2012, une équipe de recherche de l'université d'Uppsala en Suède a observé une réaction défavorable entre le Mo et la kesterite, conduisant à la décomposition de ce dernier durant le traitement thermique à haute température [52]. Ce problème est principalement dû à la formation d'une couche intermédiaire de MoS_2 entre le Mo et la kesterite durant le traitement thermique de l'absorbeur en présence de soufre (S). A l'interface kesterite/Mo, Mo réagit avec S pour former MoS_2 selon la réaction suivante :



Contrairement au CIGS, dans lequel la formation de la couche de MoS₂ est avantageuse en termes de l'adhérence et de la formation du contact ohmique à l'interface arrière, dans le cas de kesterite, une couche épaisse de MoS₂ peut augmenter le taux de recombinaison des porteurs minoritaires à l'interface arrière. Elle peut également former une barrière qui empêche le transport des trous vers le contact arrière. De plus, cette couche interfaciale favorise la décomposition de la phase kesterite durant le traitement thermique selon la réaction suivante :



L'énergie libre de cette réaction a été calculée à -150 kJ pour le CZTS à 550 °C [52]. La valeur de l'énergie libre négative indique que la réaction de décomposition de CZTS est thermodynamiquement favorable et que l'interface CZTS/Mo devient instable.

La conductivité du MoS₂ pose également un autre problème. En effet, elle peut varier en fonction de la diffusion atomique depuis l'absorbeur et / ou le substrat, de sorte qu'il peut avoir un dopage de type n ou un dopage de type p. La présence d'un semi-conducteur de type n ou légèrement p au niveau du contact arrière peut expliquer la diode inverse parfois observée dans les caractéristiques du dispositif [53,54]. Cette couche intermédiaire de MoS₂ a un impact important sur l'efficacité des cellules solaires CZTS. Elle entraîne une dégradation du facteur de remplissage (FF), une augmentation du déficit de tension en circuit ouvert (V_{OC}) et une perte de courant J_{sc}.

En raison de l'impact négatif de la couche de MoS₂ sur les cellules solaires CZTS, plusieurs travaux ont été réalisés pour améliorer l'interface arrière. Différentes couches intermédiaires à l'interface Mo/CZTS ont été déposées avant le traitement thermique de l'absorbeur afin d'éviter et/ou de minimiser la formation de MoS₂. Li et Liu et al. ont signalé qu'une couche intermédiaire de ZnO de 10 nm réduit l'épaisseur du MoS₂ et améliore l'efficacité [55,56]. Liu et al. ont découvert qu'une couche intermédiaire de TiB₂ empêche la formation de la couche de MoS₂ (comme le TiN dans CZTSe et CZTSSe), ce qui permet d'améliorer l'efficacité [57]. Cui et al. ont examiné le rôle d'une couche intermédiaire en Ag dans les cellules solaires CZTS [58]. Une amélioration de l'efficacité est observée, mais il est possible qu'elle résulte de la substitution partielle de Cu par Ag [59,60]. En général, grâce à cette stratégie, des améliorations ont été obtenues, mais l'efficacité de tous ces dispositifs reste inférieure à 5 %. Seul, le groupe du professeur M.A Green (UNSW, Sydney) a obtenu des rendements supérieurs à 5 % avec la stratégie de la couche intermédiaire. Ils ont employé une couche diélectrique de Al₂O₃ d'une

épaisseur de 3nm à l'interface arrière Mo/CZTS. Leur progression a débuté avec un rendement supérieur à 8 %, suivi d'un rendement de 9.26 % et finalement avec un rendement de 11 % en améliorant également l'hétérojonction [13,60]. Ce dernier rendement représente le meilleur rendement des cellules solaires CZTS à sulfure pur [13].

Certains auteurs ont employé de nouveaux concepts de contact arrière afin de remplacer le contact arrière classique en Mo dans les cellules solaires en kesterite. Cependant, il existe peu de travaux réalisés dans le cas du sulfure pur CZTS en comparaison avec le CZTSe et le CZTSSe. Ge et al ont développé des cellules solaires CZTS avec ITO comme contact arrière transparent où l'efficacité était de 5,8 % [61]. Cependant, par rapport à leur cellule de référence sur Mo, l'efficacité a diminué. Le groupe IREC de Barcelone a récemment rapporté des cellules solaires CZTS avec FTO comme contact arrière où l'efficacité était de 3,7 % [62]. Les faibles efficacités des cellules solaires CZTS sur contact arrière transparent par rapport à celles obtenues sur Mo sont dues à la perte de lumière par transmission et à l'instabilité de l'ITO et du FTO à haute température. Les contacts arrière ITO et FTO ont montré qu'en présence de S, ils se dégradent à des températures supérieures à 500 °C où leur conductivité diminue [63–65]. Les chercheurs de groupe de l'IREC de Barcelone, ont employé des couches intermédiaires ultra-minces à base de métaux et d'oxydes de transition entre le FTO et le CZTS pour éviter la dégradation de FTO. Une efficacité de 6,1 % (2020) a été obtenue avec une couche intermédiaire de 20 nm de Mo dopé au Na [62]. Cette efficacité a été récemment améliorée pour atteindre 7,7 % (2021) à la suite de l'optimisation de l'hétérojonction [66]. Ces progrès rapides en termes d'efficacité réalisés par le groupe IREC offrent une nouvelle direction prometteuse pour résoudre le problème du contact arrière défavorable des cellules solaires CZTS. Ainsi, l'optimisation du contact arrière reste une étape essentielle pour atteindre de meilleures efficacités.

Dans le chapitre V, une preuve de concept basée sur un contact arrière hybride à base de FTO et d'une fine couche de Mo a été proposée pour surmonter les problèmes d'interface arrière [8]. Dans le chapitre VII, une architecture de cellule en couches minces "superstrat" consistant à inverser le processus technologique a été réalisée. Cette nouvelle architecture, peu abordée par la communauté kesterite, permet de déposer le contact arrière en fin de processus et de résoudre les problèmes liés à la couche intermédiaire entre l'absorbeur et le contact arrière.

Chapitre III. Techniques de synthèse et caractérisation

III.1 Technique de synthèse

III.1.1 Introduction

Comme mentionné dans le chapitre précédent, les cellules solaires de kesterite présentent plusieurs problèmes liés aux absorbeurs. Ces problèmes sont responsables du déficit en rendement par rapport aux attentes théoriques. L'optimisation de la synthèse de l'absorbeur est une étape clé pour faire avancer la technologie kesterite. Les meilleurs rendements pour les cellules solaires CZTS (11 %) et CZTSSe (12,5 %) sont obtenues par pulvérisation cathodique d'après les travaux de l'équipe Australienne de kesterite à l'UNSW . Le meilleur rendement des cellules solaires à base de CZTSSe est obtenu en 2013 par voie liquide d'après les travaux d'IBM. Depuis 2013, aucun record n'a été atteint au-delà de celui présenté par IBM pour toutes les technologies kesterite (CZTS, CZTSe et CZTSSe).

D'après les résultats encourageants d'IBM, la voie liquide semble prometteuse en termes d'efficacité et de simplicité. Cependant, le procédé liquide utilisé par IBM pose des problèmes environnementaux et de sécurité. En effet, leur procédé utilise une solution d'hydrazine pour dissoudre les métaux. Cette solution est très toxique et réactive et sa manipulation doit donc être effectuée en adoptant des équipements de protection adaptés afin d'éviter tout contact physique avec les liquides et/ou les vapeurs. Ainsi, le défi consiste à trouver le procédé le plus approprié pour produire des couches minces kesterite par voie chimique. Parmi les procédés chimiques utilisés pour fabriquer des couches minces, on peut citer le procédé sol-gel, le procédé d'électrodéposition et le procédé des nanoparticules. Chacune de ces techniques présente des avantages et des inconvénients ainsi que des défis à relever notamment en ce qui concerne la synthèse d'alliages quaternaires.

Dans cette thèse, le procédé choisi est le sol-gel. Dans cette section, nous présentons la technique sol-gel, ses avantages et ses limites. Nous présentons également les autres techniques utilisées pour la fabrication de différentes couches développées pour la réalisation d'une cellule solaire de kesterite complète dans le cadre de cette thèse.

III.1.2 Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une technique de synthèse en solution où se forme d'abord une suspension colloïdale de solides particules (un "sol"), qui subit ensuite une gélification (gel). Ce

gel constitue un réseau continu de particules en phase solide dans une phase continue secondaire, généralement un liquide. Les mécanismes de réaction prédominants sont l'hydrolyse des cations suivie de réactions de polycondensation. La méthode "sol-gel" permet un contrôle précis de la microstructure et la composition du film. Elle offre une voie simple et prometteuse vers une production de masse à faible coût.

Dans la présente thèse, l'objectif est de synthétiser des alliages quaternaires à couche mince à partir d'une solution contenant des sels métalliques. Certains points importants doivent être considérés :

- La solution doit contenir tous les éléments de l'alliage.
- Les précurseurs choisis doivent être complètement solubles et stables pendant une longue période car les précipitations modifient la composition de la solution et donc la composition finale du matériau.
- La solution doit avoir une viscosité optimale adaptée à la technique de dépôt.
- La solution doit être préparée à une concentration élevée afin d'éviter de déposer plusieurs couches successives pour atteindre l'épaisseur désirée.

Nous avons défini les nombreux protocoles de synthèse qui sont décrits dans les chapitres expérimentaux pour atteindre les objectifs définis, :

- Le solvant et les sels métalliques doivent être stables et à faible impact environnemental.
- La solution doit être claire, sans précipitation et stable à long terme.
- Les couches doivent être de haute qualité et sans fissures.
- La phase en couche mince déposée doit être la phase kesterite pure avec les cations aux bons degrés d'oxydation.

III.1.2.1 Techniques de dépôt basées sur le procédé sol-gel

Différentes techniques de dépôt sont employées dans la littérature pour transformer la solution sol-gel en couches minces. Parmi ces techniques : le drop casting, le dip coating et le spin coating. Dans cette section, la technique de spin coating utilisée dans cette thèse pour la réalisation des couches d'absorbeur à base de kesterite, est présentée.

Le spin coating est une technique de dépôt de couches minces de quelques nm à quelques μm d'épaisseur. Elle consiste à déposer une solution liquide sur un substrat en rotation. Lorsque le substrat tourne à grande vitesse, la force de centrifugation et la tension superficielle de la solution entraînent la formation d'une couche uniforme à partir de la solution liquide. Une fois la couche formée, l'échantillon doit être soumis à un processus d'évaporation du solvant à température ambiante et à un traitement thermique (les paramètres dépendent du solvant et des applications visées).

En général, après la préparation de la surface de l'échantillon, le processus de spin coating se déroule en quatre étapes : Tout d'abord, le dépôt de la solution, puis la rotation du substrat à une vitesse connue (en fonction de la viscosité de la solution et de l'épaisseur souhaitée), ensuite l'arrêt de la rotation et enfin le recuit des films afin d'évaporer le solvant.

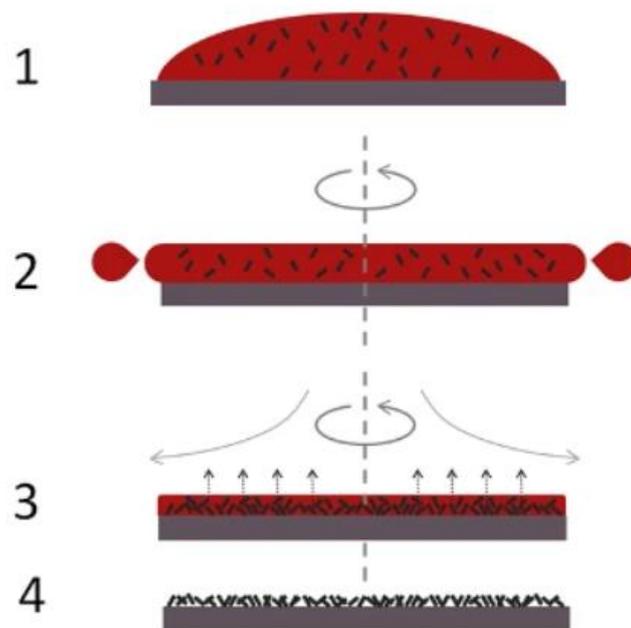


Figure III.1 : Les différentes étapes de la technique de dépôt par spin coating [67].

Dans notre procédé, nous avons utilisé un système de spin coating fabriqué au laboratoire de l'ICB par l'équipe Nanoform. La vitesse de rotation est étalonnée sur trois vitesses : 2000 rpm, 4000 rpm et 6000 rpm. Ce système a été utilisé pour déposer les couches absorbantes de kesterite.

III.1.3 Le dépôt par bain chimique CBD

Le dépôt par bain chimique (CBD) est un procédé de dépôt de couches minces simple et peu coûteux. Le CBD est utilisé pour déposer des films minces semi-conducteurs binaires de qualité homogène, même sur de grandes surfaces et à basse température. Le CBD ne nécessite pas d'équipements coûteux tels que des systèmes de vide, des systèmes de chauffage, des cibles et autres matériaux coûteux. Les produits chimiques de départ du CBD sont généralement des sels métalliques qui sont disponibles et peu coûteux.

La plupart des cellules solaires à couche mince à rendement élevé, comme le CIGS et le CdTe, utilisent le CBD pour le dépôt de couches tampons. En général, le matériau tampon le plus courant dans les cellules solaires à couches minces est le CdS. Le dépôt de couches tampons de CdS peut être effectué à l'aide de protocoles différents. En général, l'approche la plus courante est basée sur la décomposition de la thiourée dans une solution basique de sels de cadmium.

Le dépôt en bain chimique de CdS passe par les trois étapes suivantes :

La phase de nucléation : Une fois les sels dissous dans le bain, une première monocouche se forme à la surface du substrat. La couleur du bain est dans cette phase jaune pâle.

La phase de croissance : Après la monocouche initiale, sur cette surface, la condensation du CdS se produit et entraîne la formation de la couche. Dans cette phase, la couleur du bain est de couleur jaune foncé.

Phase terminale : Dans la dernière phase, la couleur de la solution devient quasiment orange avec quelques précipitations dues à la formation d'agrégats dans la solution.

III.1.4 Le dépôt par ICP-CVD

La technologie ICP CVD (Inductively Coupled Plasma Chemical Vapor Deposition) est l'un des procédés de dépôt chimique en phase vapeur destiné à la fabrication de films d'une excellente uniformité à faible pression et à basse température. Cette technique a été utilisée dans notre travail pour déposer la couche de transport d'électrons à base de TiO₂ pour la fabrication

des cellules solaires. Le logiciel PC4500 d'Oxford Instruments a été utilisé pour entrer la procédure de dépôt, y compris le numéro du pot (la source de dépôt), la température du support des substrats la puissance RF de la source ICP, le temps de dépôt...etc. Il est possible de sauvegarder la procédure dans le logiciel pour une utilisation ultérieure afin d'assurer la reproductibilité des dépôts.



Figure III.2 : L'équipement utilisé pour le dépôt de couches de transport d'électrons.

a) Equipement ICP-CVD, b) chambre de dépôt ICP-CVD.

III.2 Techniques d'analyse et de caractérisation

III.2.1 Introduction

Une variété de techniques d'analyse de caractérisation est employée pour étudier les propriétés des matériaux, des hétérojonctions et des dispositifs développés dans le cadre de cette thèse. La Diffraction des Rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman sont utilisées pour examiner la structure cristalline et les phases secondaires des matériaux. La Spectroscopie Photo-électronique à rayons X (XPS) a été utilisée pour étudier les degrés d'oxydation des cations, les propriétés électroniques et les phases secondaires dans les matériaux. L'alignement des bandes à l'hétérojonction a été également exploré par XPS. La morphologie des structures a été étudiée par microscopie électronique à balayage (SEM) et par microscopie électronique à transmission (TEM). La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) a été utilisée conjointement avec le SEM et le TEM pour analyser les compositions chimiques. Les mesures de transmission UV/Visible sont utilisées pour calculer les coefficients d'absorption et les bandegaps optiques. La photoluminescence résolue en temps (TRPL) a été utilisée pour évaluer la recombinaison des porteurs au niveau des hétérojonctions. La caractérisation courant-tension (I-V) et la capacité-tension (C-V) ont été utilisées pour évaluer les propriétés optoélectroniques des dispositifs.

III.2.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

III.2.2.1 Principe de DRX

La diffraction des rayons X est une méthode qui permet de remonter à la la structure cristalline d'un matériau. Lorsque les rayons X interagissent avec un matériau cristallin, une diffusion élastique cohérente peut se produire. Ce phénomène est également appelé le phénomène de diffraction. Le principe du diffractomètre à rayons X est basé sur la loi fondamentale de Bragg. Celle-ci décrit la relation entre la longueur d'onde des rayons X, l'angle d'incidence des rayons X et la distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques). Cette loi de Bragg est représentée sous forme de schéma dans la Figure III.3 et sous forme d'une équation mathématique comme suit :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{III.1})$$

où n représente l'ordre de la réflexion, λ la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} la distance inter-réticulaire et θ l'angle d'incidence des rayons X.

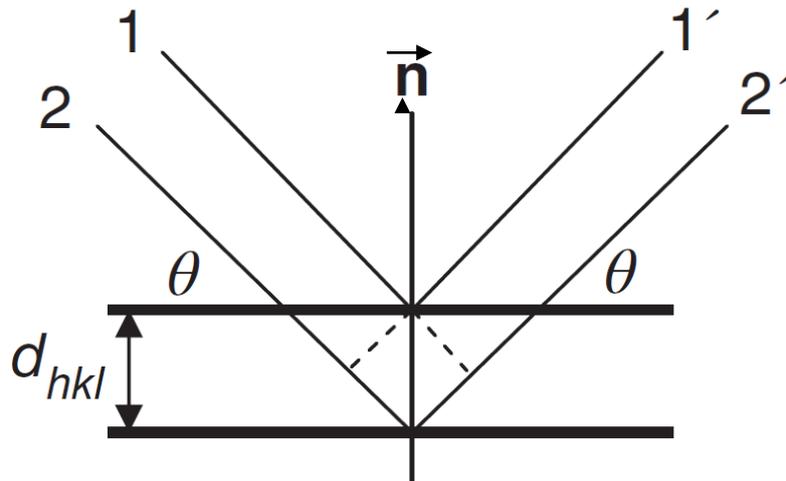


Figure III.3 : Représentation schématique de la loi fondamentale de Bragg. Le vecteur \vec{n} est la normale du plan ; θ représente la diffraction également dite angle de Bragg. Reproduit avec permission [68]. Copyright 2016, Wiley-VCH.

III.2.2.2 DRX en incidence rasante

La diffraction DRX des films minces polycristallins présente souvent des pics de faible intensité et de rapports d'intensité des pics non conformes aux fiches de données du Centre International de Données de Diffraction (CIDD) sur poudre et d'un fort bruit de fond. La faible intensité de diffraction d'une couche mince dans un balayage θ - 2θ est principalement liée à la faible longueur du trajet des rayons X dans la couche mince, de sorte que la majeure partie du rayonnement interagit avec le substrat situé en dessous. De plus, les pics de diffraction de faible intensité de la couche mince peuvent également être superposés et difficiles à distinguer de ceux du substrat, ce qui complique l'évaluation des données DRX.

Pour pouvoir améliorer l'analyse par DRX des films minces, des techniques de DRX à faible angle telles que la diffraction des rayons X en incidence rasante ont été développées. Dans cette configuration « rasante », la longueur du trajet des rayons X dans un film mince est améliorée grâce à l'utilisation d'un angle d'incidence fixe, α , pour les rayons X entrants. Comme la mesure est effectuée à un angle d'incidence constant où seul le détecteur est déplacé sur une plage d'intérêt de 2θ , on l'appelle aussi un balayage de détecteur [68]. La DRX en incidence rasante respecte le principe fondamental de Bragg pour la diffraction pour chaque angle d'incidence choisi, α comme le montre la Figure III.4.

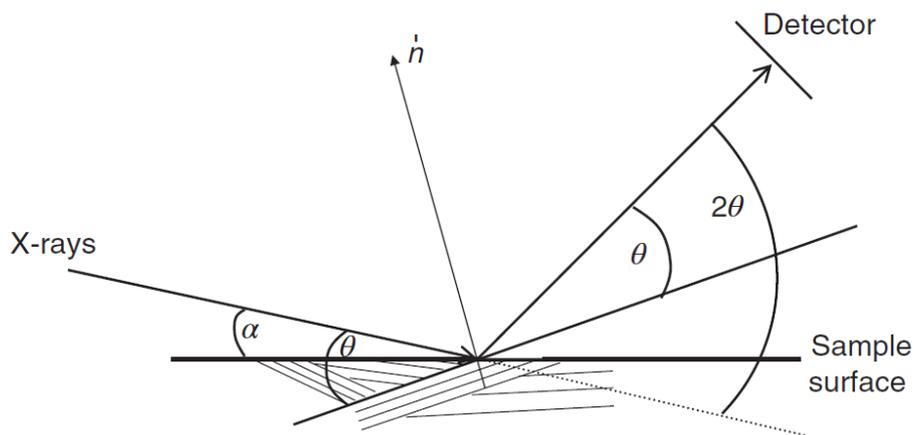


Figure III.4 : Représentation schématique de l'expérience de DRX en incidence rasante : α est l'angle d'incidence, θ l'angle de Bragg et n la normale du plan du réseau qui répond à la loi fondamentale de Bragg. Reproduit avec permission [68]. Copyright 2016, Wiley-VCH.

Les structures cristallographiques des échantillons présentés dans cette thèse ont été étudiées par diffraction des rayons X (DRX) avec l'appareil Bruker D8 DISCOVER (source de rayonnement $\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les identifications de phases ont été basées sur la comparaison entre les résultats obtenus et les données du Centre International de Données de Diffraction (CIDD).

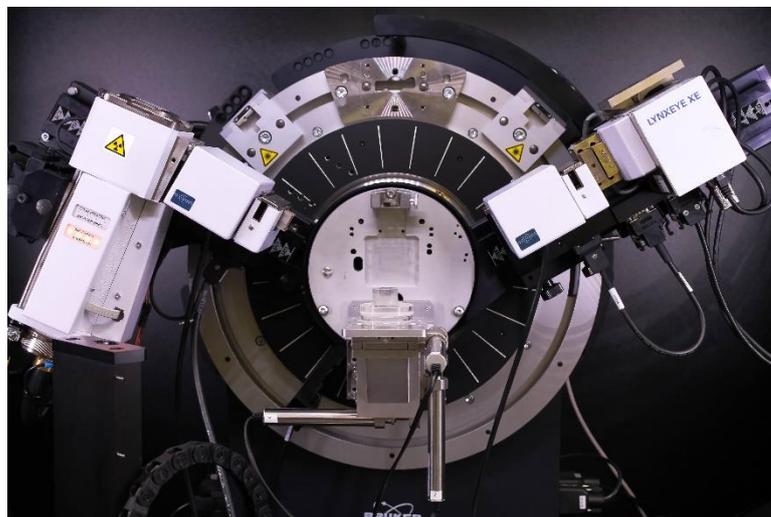


Figure III.5 : DRX (Bruker D8 DISCOVER, source ICB).

III.2.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique optique non destructive basée sur la diffusion inélastique de photons avec des excitations vibrationnelles dans le matériau. Les bandes Raman sont caractérisées par leur position et leur forme. Elles sont liées à la structure cristalline et à la composition chimique des échantillons mesurés. Ces bandes sont sensibles à la présence de défauts cristallins, d'impuretés, de déformation ainsi qu'à la présence de phases secondaires dans les échantillons [69]. La spectroscopie Raman est donc une méthode utile pour identifier les phases secondaires et les paramètres d'ordre dans les semi-conducteurs quaternaires où les possibilités de trouver des phases secondaires sont nombreuses.

Du point de vue expérimental, les mesures spectroscopiques Raman nécessitent une installation, composée d'une source laser, d'une optique de focalisation et de collecte, et d'un spectrophotomètre sensible. Lorsque l'analyse des structures de phase à haute résolution est nécessaire pour distinguer les phases secondaires notamment dans les films minces avec des alliages de différents éléments, le couplage d'un spectromètre Raman et d'un microscope optique dit microscope Raman permet d'atteindre des résolutions élevées (moins de 1 μm) [69].

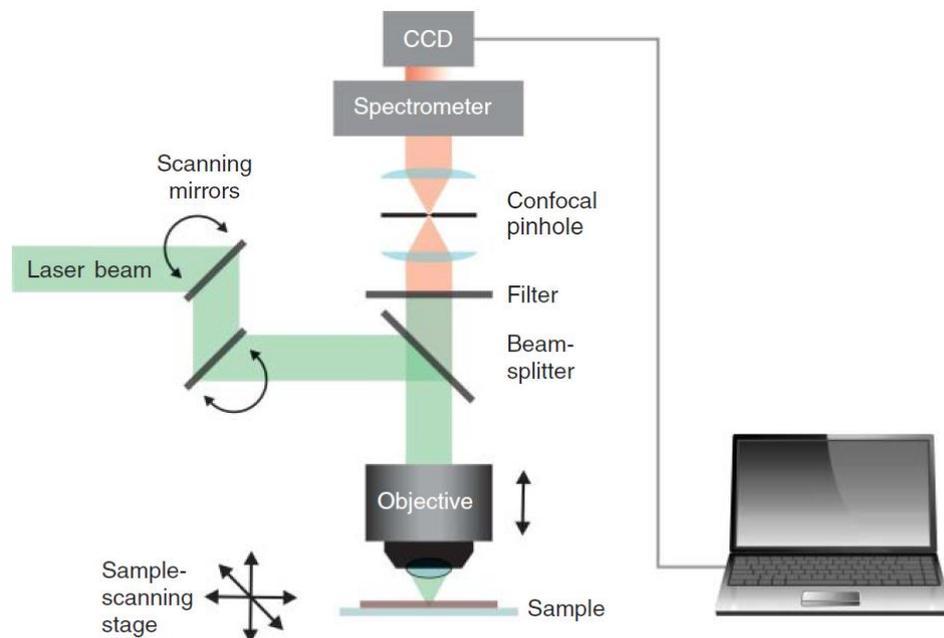


Figure III.6 : Montage d'une spectroscopie Raman couplée à un microscope optique.

Reproduit avec permission [69]. Copyright 2016, Wiley-VCH.

Dans cette thèse, La spectroscopie Raman a été réalisée à l'aide d'un microscope épi-confocal fabriqué sur mesure et équipé d'un objectif x40 (0,6 NA, Nikon). L'échantillon a été irradié avec une longueur d'onde d'excitation laser de 784 nm et une puissance de 0,6 mW sur le point de focalisation. Les spectres Raman ont été acquis avec un spectromètre (équipé d'un réseau de 1200 lignes/mm) associé à une caméra CCD refroidie (1024 x 256 pixels). Le temps d'exposition était de 10 s. La calibration a été réalisée avec un wafer de silicium (111) à la position 520 cm^{-1} .

III.2.4 Microscope électronique à balayage (SEM)

Le microscope électronique à balayage (SEM) est une technologie avancée pour analyser la topographie des différents objets. Cette technologie offre la possibilité d'observer la topographie de la surface grâce à des images en relief. Sa résolution est de l'ordre de 3 à 10 nm. Le système fonctionne sous un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar). Les échantillons peuvent être massifs, avec des dimensions allant de quelques microns (particules) à une dizaine de cm de diamètre, ou même plus (échantillons industriels) [70].

Le SEM est la technique la plus souvent utilisée pour l'imagerie des cellules solaires à couche mince. Les microscopes modernes permettent de déterminer l'épaisseur des couches, la topographie des surfaces et de nombreuses autres caractéristiques des empilements de cellules solaires à couches minces [71]. Dans certains microscopes, la résolution peut atteindre moins de 1 nm. D'autre part, très souvent, les microscopes électroniques à balayage sont équipés de détecteurs de rayons X à dispersion d'énergie (EDS ou EDX). Ces détecteurs sont utilisés pour analyser les compositions chimiques locales des échantillons.

Dans cette thèse, la morphologie de la surface (vue plane) et l'empilement des couches (coupe transversale) ont été observés par microscopie électronique à balayage (SEM). Les observations ont été réalisées sur un SEM Hitachi SU8230 équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (Thermo Scientific NSS SDD) pour les analyses chimiques des échantillons.

Pour la préparation des échantillons : certains échantillons (cellules solaires et hétérojonction) sont coupés avec une fraise diamantée pour l'imagerie en coupe transversale. Pour les échantillons en vue plane, aucune préparation particulière n'a été effectuée.

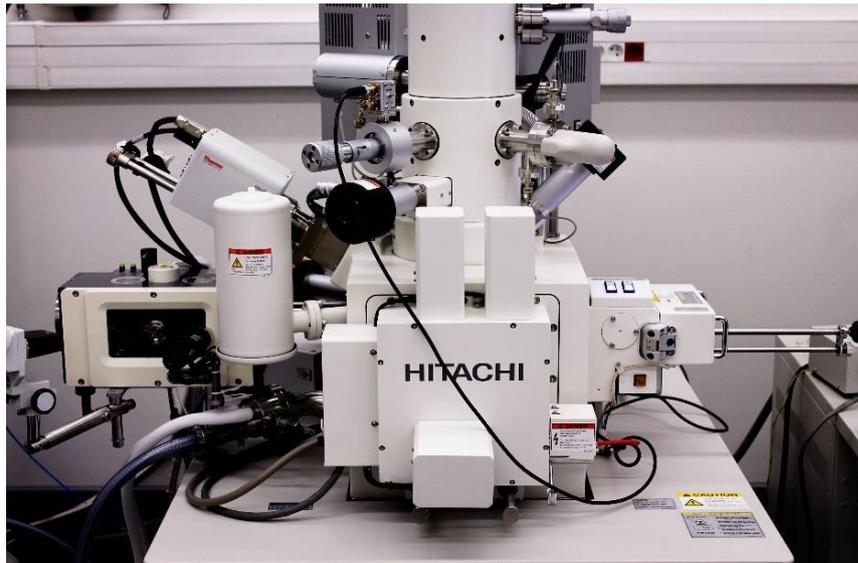


Figure III.7 : SEM Hitachi SU8230, source ICB.

III.2.5 Microscope électronique en transmission (TEM)

La microscopie électronique à transmission permet de réaliser des images et des analyses à des échelles allant jusqu'à l'angström. Le TEM offre des possibilités d'analyse uniques, notamment pour étudier les propriétés des interfaces, les joints de grains ou toute autre propriété à l'échelle sub-nanométrique.

Les microscopes électroniques à transmission sont constitués d'un canon à électrons, qui émet un faisceau d'électrons, lequel est accéléré à des énergies allant généralement entre 80 et 1200 keV. Ces électrons arrivent à la surface de l'échantillon selon différentes modalités : le mode conventionnel (CTEM) et le mode à balayage (STEM) (Figure III.8). En mode conventionnel du CTEM, l'échantillon est irradié par un faisceau d'électrons quasi-parallèle. L'imagerie et la diffraction des électrons se réalisent sur une région bien définie. En mode STEM, le faisceau est focalisé sur un point spécifique et balayé sur cette région. Les microscopes récents disposent de sondes électroniques d'une taille inférieure à 0,1 nm [71]. Il existe différents modes d'imagerie en TEM : Imagerie en champ clair (BF-TEM) et imagerie en champ sombre (DF-TEM) et imagerie à haute résolution (HRTEM). Pour plus de détails sur les modes TEM, voir les références suivantes [71,72]. En plus de l'imagerie, les techniques associées au TEM permettent la diffraction d'électrons de surface sélectionnée (SAED) qui est basée sur la loi de Bragg comme décrit dans la section II.2. Il est également possible d'effectuer une analyse de composition à haute résolution par EDS.

La préparation de l'échantillon pour l'analyse TEM est une étape essentielle qui joue un rôle important dans la qualité de l'imagerie et de l'analyse. Pour l'observation d'une couche en vue plane, la méthode la plus simple (mais pas la plus appropriée) consiste à gratter la couche avec un cutter et déposer les morceaux sur une grille TEM. Pour les observations en coupe transversale d'un empilement de couches, il existe de nombreuses méthodes telles que la préparation par faisceau d'ions focalisés (FIB) et le polissage mécanique et ionique combinés. La préparation de l'échantillon par la combinaison du polissage mécanique et ionique peut prendre plusieurs jours. Au cours de cette thèse, la préparation de l'échantillon pour l'analyse de la section transversale du dispositif à hétérojonction a été effectuée selon le procédé de polissage mécanique et ionique combinés. Le procédé de préparation est détaillé dans le chapitre V.

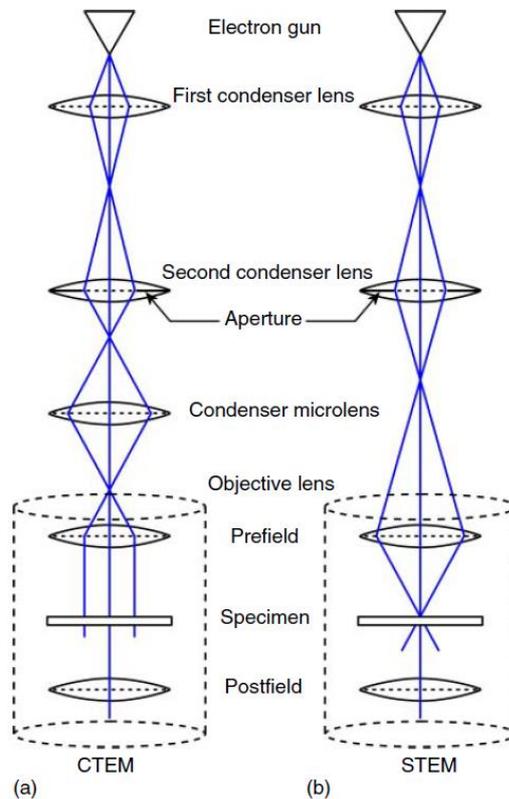


Figure III.8 : Schémas des configurations des lentilles dans la partie supérieure du microscope électronique et leurs influences sur les trajectoires du faisceau d'électrons pour CTEM (a) et STEM (b). Reproduit avec permission [71]. Copyright 2016, Wiley-VCH.

Dans cette thèse, des caractérisations par microscopie électronique à transmission (TEM) sont réalisées avec un microscope JEOL JEM-2100F pour étudier la microstructure et la

composition chimique locale à l'échelle nanométrique de l'absorbeur CZTS ainsi que les interfaces dans l'hétérojonction. La morphologie locale, la composition chimique et la cristallographie sont étudiées à l'aide de la microscopie conventionnelle à haute résolution (HRTEM), de la Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et de la Diffraction d'électrons sur zone sélectionnée (SAED).

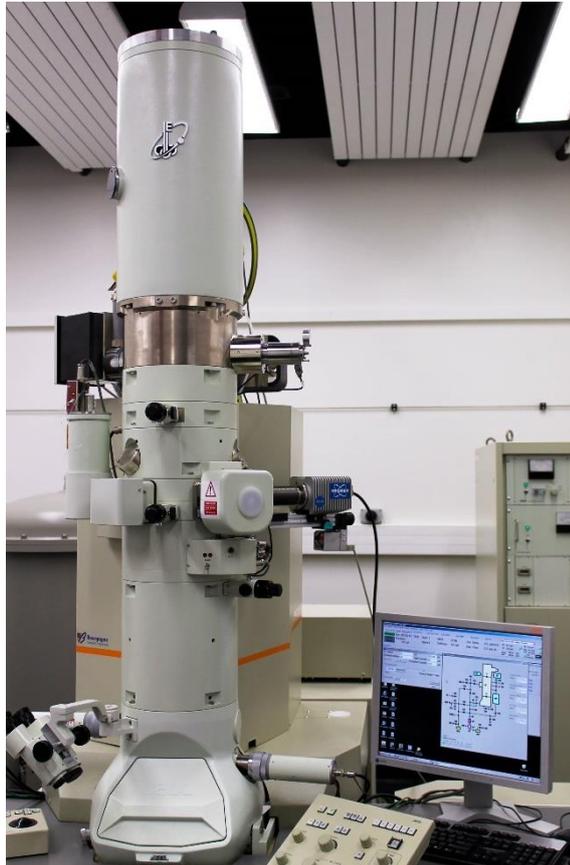


Figure III.9 : TEM JEOL JEM-2100F, source ICB.

III.2.6 Spectroscopie Photo-électronique à rayons X (XPS)

III.2.6.1 Généralités et principes de base

Le processus de photoémission est basé sur l'effet photoélectrique où un photon rentre et un électron sort. Ce phénomène se déroule en plusieurs étapes comme indiqué dans la Figure III.10 : en premier lieu, des photons de rayons X d'énergie connue interagissent avec les électrons dans les orbitales atomiques d'un matériau générant des photoélectrons. Puis, ces photoélectrons se déplacent du point de génération vers la surface de l'échantillon en passant par divers mécanismes de diffusion. Une fois arrivés en surface de l'échantillon, les électrons surmontent le travail de sortie et sont émis dans le vide.

Lorsqu'un photoélectron est émis, il laisse un trou. Un électron d'une orbitale supérieure vient le remplir et transfère cette différence d'énergie à un autre électron. Ce dernier va aussi être émis. Ce phénomène est appelé l'effet Auger.

Dans le cas de l'effet photo-électronique, la notation utilisée pour le niveau de cœur est la notation spectroscopique (1s,2s,2p_{1/2}...), généralement en fonction de l'énergie de liaison. Dans le cas de l'effet Auger, la notation utilisée est celle des rayons X (K,L,M...), généralement en fonction de l'énergie cinétique.

Un schéma explicatif de l'effet photo-électronique et de l'effet Auger est présenté dans la Figure III.10.

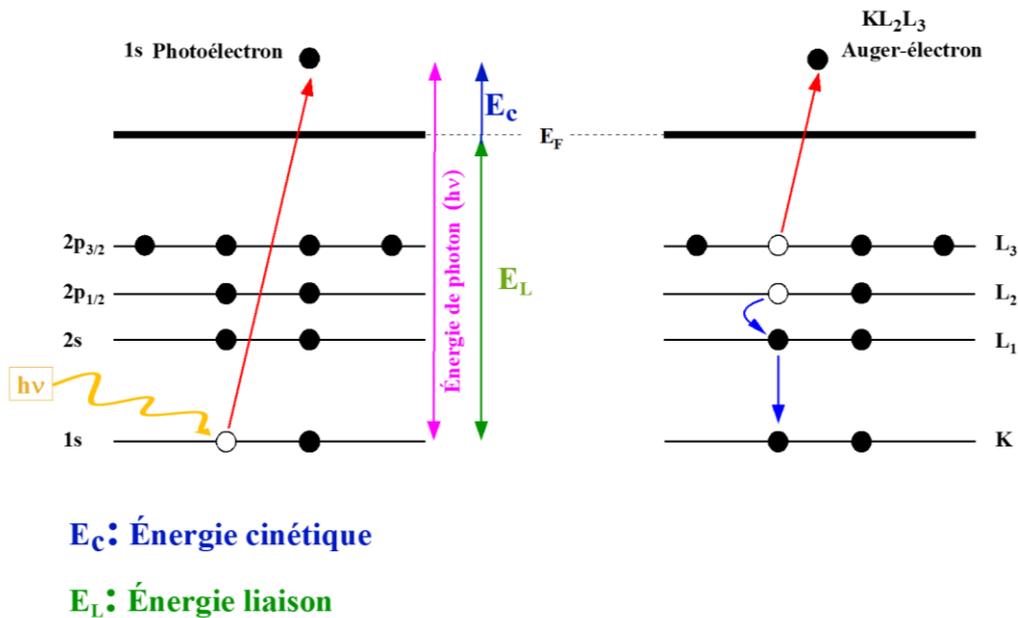


Figure III.10: effet photo-électronique et effet Auger.

L'XPS donne les énergies cinétiques des photoélectrons émis selon l'équation (III.2).

$$E_c = h\nu - E_l - \phi \quad (\text{III.2})$$

où,

$h\nu$ = L'énergie des photons incidents

ϕ = Le travail de sortie

E_c = L'énergie cinétique

E_l = L'énergie de liaison

Comme chaque élément a une énergie de liaison, la méthode XPS analyse la surface des échantillons et identifie chaque élément en fonction de son niveau de cœur. Les niveaux de cœur sont enregistrés au cours de l'analyse selon leur énergie de liaison.

III.2.6.2 Analyse des données

Dans cette thèse l'XPS est utilisée pour déterminer les degrés d'oxydation, les positions de Auger et les bandes de valence. Dans ce but, différentes méthodes d'analyse de données sont employées pour ajuster les spectres de photoémission tels que : les spectres de niveau de cœur, les spectres Auger et les spectres de bande de valence. Tous les spectres de photoémission sont calibrés par rapport au carbone 1s à 284,8 eV.

Ces spectres de photoémission sont analysés à l'aide du programme d'analyse de pics CASAXPS. Ce programme est développé par M.Neal Fairley. Une formation sur le logiciel CASAXPS, organisée par son développeur, a été suivie dans le cadre de cette thèse lors de la 18^{ème} conférence européenne sur les applications de l'analyse de surface et d'interface. Afin d'analyser les spectres, le modèle Shirley et/ou le modèle U 3 Tougaard sont utilisés pour l'ajustement des spectres de niveau de cœur. Le fond Edge down est utilisé pour l'ajustement des spectres de la bande de valence. Le fond Min limits est utilisé pour déterminer les positions de Auger.

III.2.6.3 Equipements

Dans le présent travail, la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) est réalisée à l'aide d'un appareil PHI Versaprobe 5000 avec des rayons X Al K α 1 monochromatiques (énergie de 1486,6 eV, puissance de 50 W et diamètre du spot de rayons X de 200 μ m). Les analyses sont effectuées après une légère pulvérisation des échantillons afin d'éliminer la majeure partie de la fine couche d'oxyde de la contamination atmosphérique. La pulvérisation est effectuée avec des ions argon à 500 eV (angle d'incidence de 45°). Dans ces conditions, la vitesse de pulvérisation du dioxyde de silicium standard est d'environ 2 nm/min. Le carbone est utilisé comme référence pour l'étalonnage en énergie (niveau 1s à 284,8 eV). Pendant les mesures, la pression dans la chambre d'analyse est inférieure à 10⁻⁷ Pa.

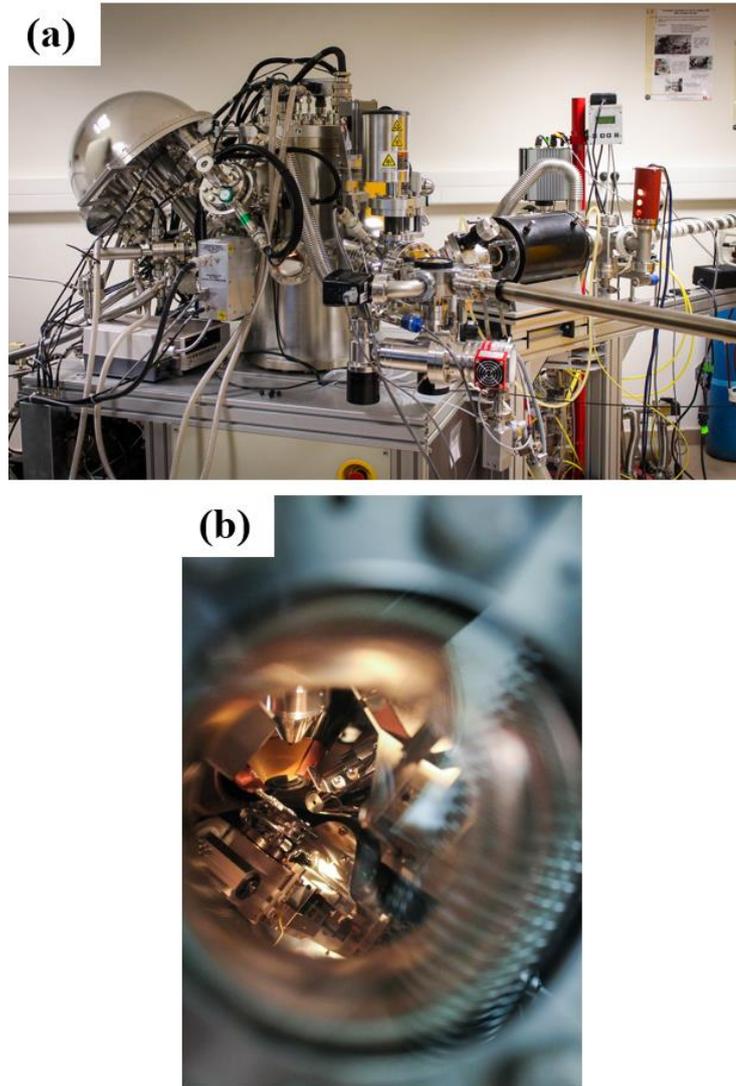


Figure III.11 : XPS-Auger PHI 5000 Versaprobe, source ICB.

(a) Appareil , (b) chambre d'analyse.

III.2.7 Spectroscopie UV-Vis

La spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis) est l'une des méthodes d'analyse optique les plus utilisées. Son principe repose sur le passage de la lumière dans une gamme de longueurs d'onde correspondant à l'ultraviolet et au visible à travers un échantillon ainsi que la quantification de la lumière absorbée ou transmise par cet échantillon.

Appliquer aux couches minces, à partir des courbes de transmission en fonction de la longueur d'onde il est possible de déterminer le coefficient d'absorption et le gap par la formule de Tauc [73].

La formule Tauc est donnée comme suit :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III.3})$$

où α est le coefficient d'absorption, h est la constante de Plank, ν est la fréquence, A est une constante et E_g est l'énergie du gap.

Le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{III.4})$$

Où e est l'épaisseur de la couche et T est la transmittance.

Selon la formule de Tauc, le gap peut être déterminé à partir de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$. où $h\nu$ est représenté sur l'axe horizontal des x et $(\alpha h\nu)^2$ sur l'axe vertical des y . La valeur du gap correspond au point d'intersection de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des x $h\nu$.

L'unité de $h\nu$ est l'eV (électron-volt) et sa relation avec la longueur d'onde est donnée par :

$$h\nu = \frac{1240}{\lambda} \quad (\text{III.5})$$

où λ est la longueur d'onde.

Dans cette thèse, la spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-vis) a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre Thermo Spectronic Helios Gamma dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 190 et 1100 nm avec un pas de 0,5 nm. Cette opération a permis d'enregistrer les spectres de transmission des couches minces, de calculer le coefficient d'absorption α ainsi que le gap selon le principe de Tauc.

Pour pouvoir calculer le coefficient d'absorption, l'épaisseur des couches est mesurée par un profilomètre de marque Dektak 6M (Veeco) et également par un profilomètre Bruker en phase finale de la thèse.

III.2.8 Photoluminescence résolue en temps (TRPL)

La photoluminescence résolue en temps est une méthode qui permet d'étudier le comportement de luminescence d'un échantillon après une photo-excitation en fonction de l'évolution temporelle de son émission lumineuse.

Dans cette thèse la photoluminescence résolue en temps (TRPL) a été évaluée sur les hétérojonctions en utilisant la technique de comptage de photons en fonction du temps [74]. Ce système est basé sur un microscope épi-confocal (Nikon, Eclipse Ti) construit sur mesure et balayé avec un système de conversion piézoélectrique (Mad City Labs, Nano-LP100). Les porteurs générés à l'interface d'hétérojonction et à la partie supérieure de l'absorbeur ont été excités par un laser à diode pulsée de 485 nm (PicoQuant, LDH-DC-485, avec une longueur d'impulsion < 90 ps et une fréquence à 20MHz) focalisé par un objectif de 40× air (NA = 0,6, Nikon). La puissance moyenne de l'intensité était de $0,6 \mu\text{W}$. La photoluminescence résultante a été sélectionnée avec un filtre à bande passante et détectée avec un APD (Excelitas, SPCM-AQRH-15) d'une résolution temporelle de 300 ps. Les décroissances d'intensité de la luminescence ont été enregistrées avec un système électronique dédié (PicoQuant, PicoHarp300).

III.2.9 Mesure de l'efficacité des cellules solaires

Une cellule solaire est principalement caractérisée par sa capacité à convertir la lumière en électricité. Le rendement de conversion photovoltaïque RCPV et d'autres paramètres qui caractérisent les cellules solaires sont déterminés à partir des mesures courant-tension (I-V). La Figure III.12 montre la courbe J-V, avec J la densité de courant et indique les points employés pour évaluer le rendement tels que J_{sc} , V_{oc} , V_{pm} , J_{pm} .

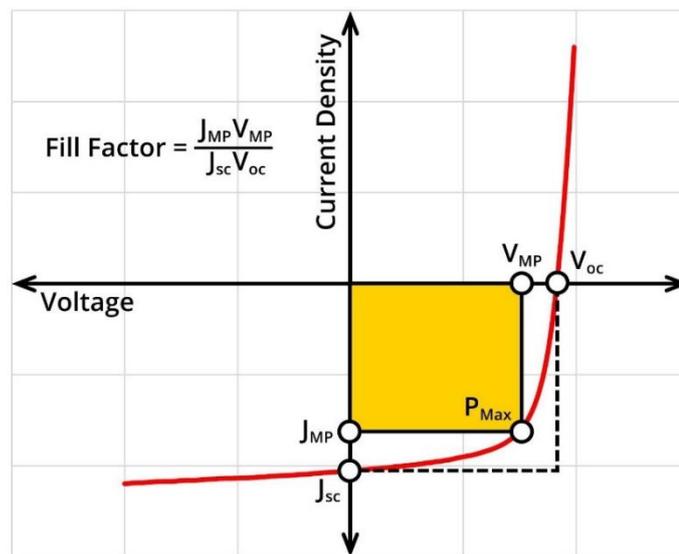


Figure III.12 : Courbe courant-tension (J-V) d'une cellule solaire [75]

où J_{MP} :Densité de courant à puissance maximum. V_{MP} :Tension à puissance maximum. P_{Max} :Puissance de sortie maximum. J_{sc} : Densité de courant de court-circuit à $V=0$. V_{oc} : Tension de circuit ouvert à $I=0$.

Le facteur de remplissage, connu sous l'abréviation "FF", est un paramètre qui détermine la puissance maximale d'une cellule solaire et qui est donnée comme suit :

$$FF = \frac{P_{out}}{J_{sc} \times V_{oc}} = \frac{J_{MP} \times V_{MP}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (III.6)$$

Le rendement de conversion photovoltaïque est déterminé par la proportion de la puissance de sortie par rapport à la puissance d'entrée qui est définie comme suit :

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (III.7)$$

III.2.10 Propriétés électriques

Dans un dispositif de type diode ou cellule solaire, la capacité est la réponse de charge, δQ , à une petite variation de tension δV [76].

$$C = \frac{\delta Q}{\delta V} \quad (III.8)$$

Différentes techniques de caractérisation peuvent exploiter cette réponse pour étudier les propriétés électroniques des dispositifs. Dans les cellules solaires, la technique de caractérisation la plus appliquée est la capacitance-tension (C-V). La mesure C-V permet de déterminer la concentration moyenne des porteurs N_a , le profil de concentration des porteurs N_{cv} et la largeur de la zone de déplétion W_d .

Pour réaliser les mesures C-V, la cellule solaire doit permettre de séparer clairement la réponse capacitive de la zone de charge d'espace. Pour faciliter les mesures, dans le cas des cellules solaires à couches minces, nous supposons généralement une jonction unique, soit une jonction $p^+ n$, soit une jonction $n^+ p$ [76]. Dans ce cas, le semi-conducteur légèrement dopé est partiellement déplété. et l'expression de la capacité peut être écrite comme suit :

$$C = \frac{\epsilon}{W_d} \quad (III.9)$$

où $\epsilon = \epsilon_s \epsilon_0$ dans laquelle ϵ_0 la permittivité du vide ($8,54 \times 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$), ϵ_s la permittivité relative et W_d la zone de déplétion.

La zone de déplétion W s'écrit selon la relation :

$$W_d = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_s (V_d - V)}{e N_a}} \quad (\text{III.10})$$

où V_d est la tension de diffusion, V est la tension appliqué, e est la charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19}$ C), N_a la concentration moyenne des porteurs.

La combinaison de 3.9 et 3.10 permet de donner la formule de Mott-Schottky (III.11).

$$C^{-2} = \frac{2(V_d - V)}{e \varepsilon_s \varepsilon_0 A^2 N_a} \quad (\text{III.11})$$

où A est à la surface du dispositif.

Dans cette thèse, les mesures C-V ont été réalisées à l'Institut de Microélectronique, d'Electromagnétisme et de Photonique et Laboratoire d'Hyperfréquence et de Caractérisation (IMEP-LAHC) de Grenoble en employant un analyseur de paramètres de semi-conducteurs (Hewlett Packard 4156B).

Partie II : Expérimental, résultats et discussions

Chapitre IV. Croissance et formation du Kesterite monophasé

Ce chapitre présente le développement de couches minces de CZTS par deux techniques de synthèse. L'objectif de ce chapitre est de choisir la bonne méthode pour élaborer des couches minces de CZTS par voie chimique afin d'obtenir des couches minces monophasées de bonne qualité avec des états d'oxydation appropriés et de bonnes propriétés optiques. La première partie présente le procédé de synthèse par dépôt liquide-vapeur. Dans ce procédé, le soufre est introduit par évaporation. Cette première partie se concentre plutôt sur l'étude de l'environnement chimique local et de son influence sur la structure cristalline. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées mais une attention particulière est portée à la combinaison des résultats obtenus par XPS, Auger, DRX et Raman afin d'identifier les phases secondaires susceptibles de se former avec la phase kesterite. La deuxième partie présente le procédé de synthèse par voie liquide. Un traitement thermique final sous soufre est effectué. Cette partie se concentre sur l'étude de l'évolution de la phase structurale, de la morphologie et des propriétés optiques avant et après le traitement thermique sous soufre. Différentes techniques de caractérisation sont mises en place afin d'identifier les phases secondaires qui peuvent se former avec la phase kesterite.

IV.1 Introduction

Le développement des cellules solaires à kesterite est actuellement limité par le grand déficit de tension en circuit ouvert (V_{oc}) [37,77]. Ce grand déficit de V_{oc} ($E_g/q - V_{oc}$) dépend fortement de plusieurs facteurs, notamment de la pureté du matériau absorbant CZTS et de la qualité et de la nature des interfaces entre les différentes couches et de l'alignement des bandes non idéal qui limite la séparation des charges à l'hétérojonction absorbeur / tampon [78–80]. Ainsi, la couche CZTS doit être pure (sans phases parasites) et stable pendant le dépôt et les processus de traitement thermique (pas de perte d'étain ni de soufre par évaporation ou diffusion dans les autres couches de la cellule).

Pour obtenir un absorbeur CZTS de haute qualité, un procédé de synthèse optimisé et des solutions aux problèmes fondamentaux doivent être mis en place afin d'obtenir un matériau monophasé avec peu de défauts. L'environnement chimique local de l'absorbeur a un effet important sur les défauts et sur la structure cristalline. Le contrôle des états d'oxydation du matériau final est donc très important, en particulier dans les matériaux quaternaires comme les CZTS, contenant quatre éléments dont trois cations et un anion. Si les états d'oxydation d'un

élément ne sont pas optimisés, plusieurs phases secondaires dérivées de composés sulfurés peuvent être formées. En plus des phases secondaires, plusieurs défauts profonds peuvent se former et avoir des effets néfastes sur l'absorbeur. Pour plus d'informations sur le lien entre les états d'oxydation, les phases secondaires et les défauts, voir le II.2.1.

En plus des états d'oxydation des cations, le mécanisme de formation des phases secondaires et de décomposition de la phase CZTS pendant le traitement thermique à haute température reste toujours un problème fondamental [27].

Plusieurs auteurs ont signalé la présence de phases secondaires dans la structure de la kesterite, telles que Cu_{2-x}S , SnS , SnS_2 , Cu_2SnS_3 , qui sont des semi-conducteurs ou des isolants de type p ou n, pouvant former des diodes secondaires à l'intérieur de l'absorbeur CZTS [26,27,81]. Kumar et al. indiquent que dans des conditions d'équilibre, une couche riche en cuivre peut supprimer les phases secondaires et aider à la formation de la phase pure de CZTS [26]. Kermadi et al. ont prouvé que le CZTS riche en cuivre pouvait éliminer certaines phases secondaires mais qu'il était incapable d'éliminer la phase de sulfure de cuivre [82]. Ashfaq et al. ont récemment démontré que l'utilisation du substrat $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) favorise la croissance d'une seule phase, à savoir CZTS [83]. Cependant, la plupart des études précédentes n'ont pas pris en compte les mécanismes de diffusion lors de l'utilisation de l'ITO pour obtenir une phase CZTS unique et pure : d'un point de vue cristallographique, la phase est de la kesterite mais d'un point de vue chimique (composition local), l'indium peut partiellement remplacer l'étain et former un alliage $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_4$ (CZITS), ce qui peut modifier les propriétés de la CZTS et favoriser l'apparition de la phase secondaire In_2O_3 [65].

IV.2 Voie liquide-vapeur vers la synthèse de couches minces de CZTS : de l'oxyde au sulfure

Dans la première partie de ce chapitre, une solution de cations Cu, Zn, Sn a été adoptée comme solution de départ. Les précurseurs ont été déposés par spin coating à partir de la solution de cations, suivi d'un pré-recuit sous air et enfin d'un traitement thermique de sulfuration afin d'incorporer le sulfure dans les couches et d'obtenir des couches minces d'absorbeurs CZTS. L'influence de l'incorporation de soufre sur l'environnement chimique local a été étudiée en détail. Les propriétés morphologiques, structurelles et optiques sont également abordées.

IV.2.1 Section expérimentale

Cette section présente les différentes étapes utilisées pour réaliser des couches minces de CZTS, depuis la préparation de la solution jusqu'à la synthèse de l'échantillon final. Elle présente également l'équipement utilisé pour la caractérisation des couches minces.

La réalisation de couches minces passe par différentes étapes comme indiqué dans la Figure IV.1: Tout d'abord, la préparation de la solution de cations, puis le dépôt de la solution de cations par spin coating, puis le chauffage des couches et enfin la sulfuration des couches afin d'incorporer le soufre.

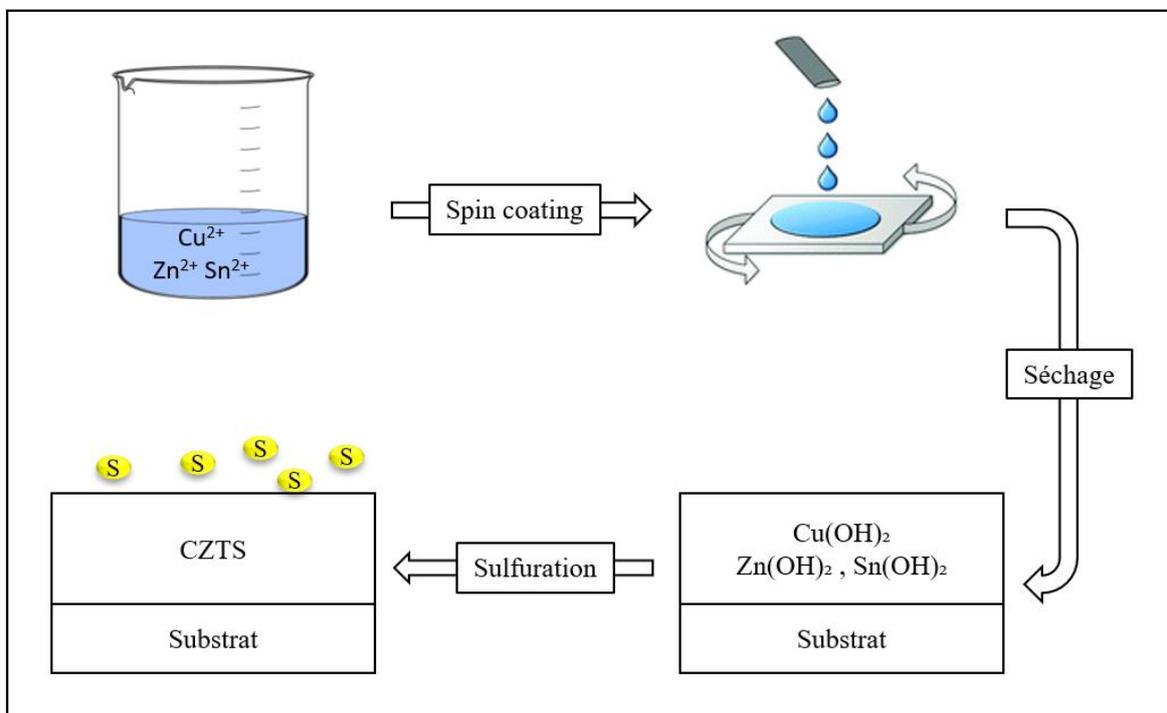


Figure IV.1 : Procédé de synthèse de couches minces de CZTS par la voie liquide-vapeur.

IV.2.1.1 Synthèse de la solution cationique

La solution cationique est réalisée avec les précurseurs de sels métalliques suivants : chlorure de cuivre di-hydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), chlorure de zinc (ZnCl_2) et chlorure d'étain di-hydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Le solvant utilisé dans ce procédé est un mélange d'eau et d'éthanol. Le diéthanolamine (DEA) est utilisé comme agent complexant.

Les sels métalliques ont été dissous séparément dans des volumes de 10 ml de solvant d'un mélange à 75% d'eau et 25% d'éthanol pour chaque précurseur. Le chlorure de cuivre di-

hydraté et le chlorure de zinc ont été dissous à température ambiante sous agitation, sans addition de DEA. Le chlorure d'étain di-hydraté a été dissous à une température de 40 °C avec l'ajout de 3 gouttes de DEA (~ 1ml). Les trois solutions cationiques sont ensuite mélangées. La solution polycationique a été agitée pendant 6 heures à température ambiante pour obtenir une solution vert clair. Les concentrations des précurseurs utilisés dans ce procédé sont indiquées dans le Tableau IV.1.

Paramètres	Précurseurs		
	CuCl ₂ ·2H ₂ O	ZnCl ₂	SnCl ₂ ·2H ₂ O
Concentrations initiales C _i (M)	0,4	0,2	0,2
Volumes initiaux V _i (ml)	10	10	10
Volume final V _f (ml)	30	30	30
Concentrations finales C _f (M)	0,13	0,067	0,067

Tableau IV.1 : Les concentrations et les volumes de chaque précurseur utilisé pour la préparation des solutions.

IV.2.1.2 Dépôt des cations par spin coating

La solution polycationique a été déposée sur des substrats de verre sodo-calcique. Les substrats ont été nettoyés selon le procédé adopté par le laboratoire LMESM depuis plusieurs années comme suit :

- 1- Lavage à l'eau savonneuse pour éliminer la contamination de la surface ;
- 2- Rinçage à l'eau distillée ;
- 3- Immersion des substrats dans un bain de nettoyage ultrasonique pendant 5 minutes, en utilisant respectivement de l'acétone et de l'éthanol ;
- 4- Rinçage à l'eau distillée ;
- 5- Séchage par flux d'azote gazeux.

La solution polycationique a ensuite été déposée sur un substrat de verre par spin coating. Les dépôts obtenus ont été séchés sur une plaque chauffante à une température de 280 °C sous air. Ce procédé de dépôt et de séchage a été répété dix fois afin d'obtenir des couches suffisamment épaisses. L'échantillon réalisé à partir de la solution polycationique et correspondant à l'alliage Cu-Zn-Sn est nommé CT:01.

IV.2.1.3 Sulfuration du dépôt

Pour former la phase CZTS, le dépôt a ensuite été traité dans un four de sulfuration. Le montage utilisé dans cette thèse est présenté dans la Figure IV.2 et référé dans ce manuscrit par le terme "procédé de sulfuration classique" (PSC).

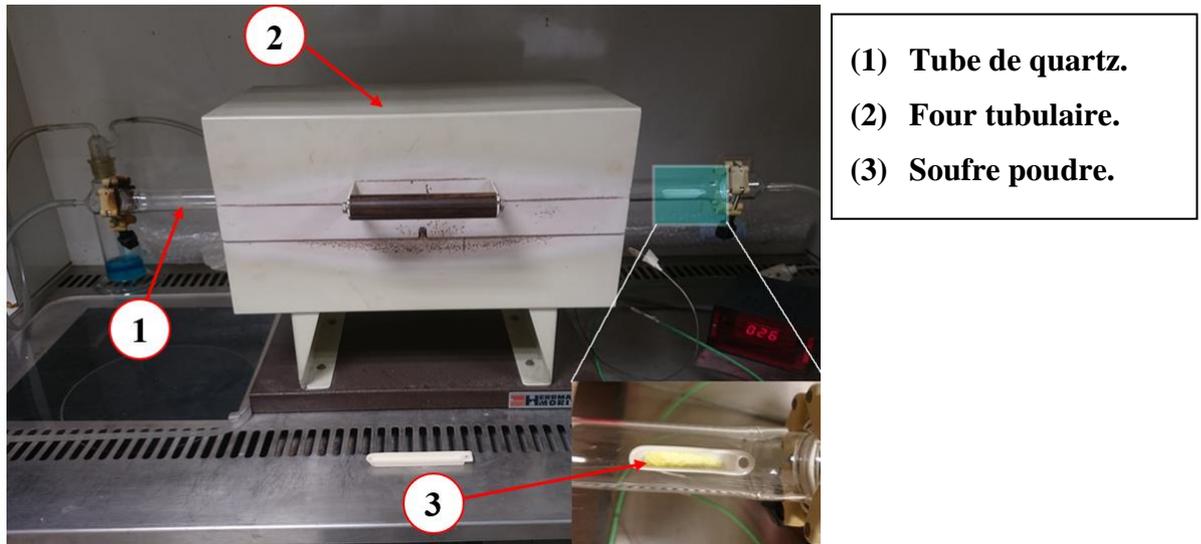


Figure IV.2 : Montage employé pour l'incorporation de soufre (" PSC ").

Tout d'abord, les échantillons ont été introduits à l'intérieur du tube au centre de la zone de chauffage. Ensuite, la poudre de soufre a été placée à l'entrée de la zone de chauffage (masse de soufre est de 0,5g). Après avoir fermé le tube et placé le thermocouple au centre du four, un balayage à l'azote a été effectué sans chauffage durant 10 minutes avec un débit de 40 SCCM afin de vider le tube de l'oxygène. Un chauffage avec une montée en température de 10°C/minute toujours en présence de flux d'azote, a ensuite été effectué jusqu'à atteindre une température de 520 °C. Le temps de chauffage à 520 °C a été maintenu pendant 30 minutes. Une fois le chauffage terminé, le four a été stoppé et mis en refroidissement jusqu'à la température ambiante. A la fin, les échantillons ont été retirés du tube. Les échantillons obtenus étaient de couleur noire (voir Figure IV.3 des échantillons avant et après sulfuration). L'échantillon CT:01S correspond à l'alliage final de CZTS obtenu après la sulfuration.

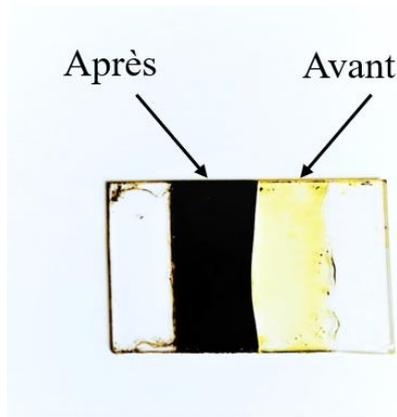


Figure IV.3 Image des échantillons avant et après sulfuration.

IV.2.1.4 Caractérisations

La diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman ont été utilisées afin d'examiner la structure cristalline et les phases secondaires de la CT:01 et de la CT:01S avant et après la sulfuration. La spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS) a été utilisée pour étudier l'évolution des environnements chimiques avant et après la sulfuration. Les positions des niveaux de cœur et des raies Auger de chaque cation ont été exploitées afin de confirmer les différents degrés d'oxydation et la pureté de la phase kesterite. La morphologie des structures a été étudiée par microscopie électronique à balayage (SEM). Les mesures de transmission UV/Visible sont utilisées pour calculer les coefficients d'absorption et les bandgaps optiques.

IV.2.2 Résultats et discussion

IV.2.2.1 Caractérisation cristallographique

Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure IV.4 montre le diffractogramme DRX des échantillons avant (CT:01) et après (CT:01S) sulfuration. Le diffractogramme de l'échantillon CT :01 avant la sulfuration montre que l'échantillon est un matériau amorphe. Après la sulfuration à 520 °C, l'échantillon se transforme en un matériau polycristallin avec l'apparition de pics intenses de faible largeur à mi-hauteur correspondant aux plans (101), (112), (200), (220), (312), (332) et (008) de la structure de kesterite CZTS. Aucun pic ne correspond aux phases secondaires telles que Cu_{2-x}S et SnS_2 . Cependant, les pics observés peuvent être superposés avec d'autres phases telles que le cubique Cu_2SnS_3 et le cubique ZnS . Ainsi, l'identification de la phase CZTS est généralement soutenue par d'autres techniques de caractérisation comme le Raman.

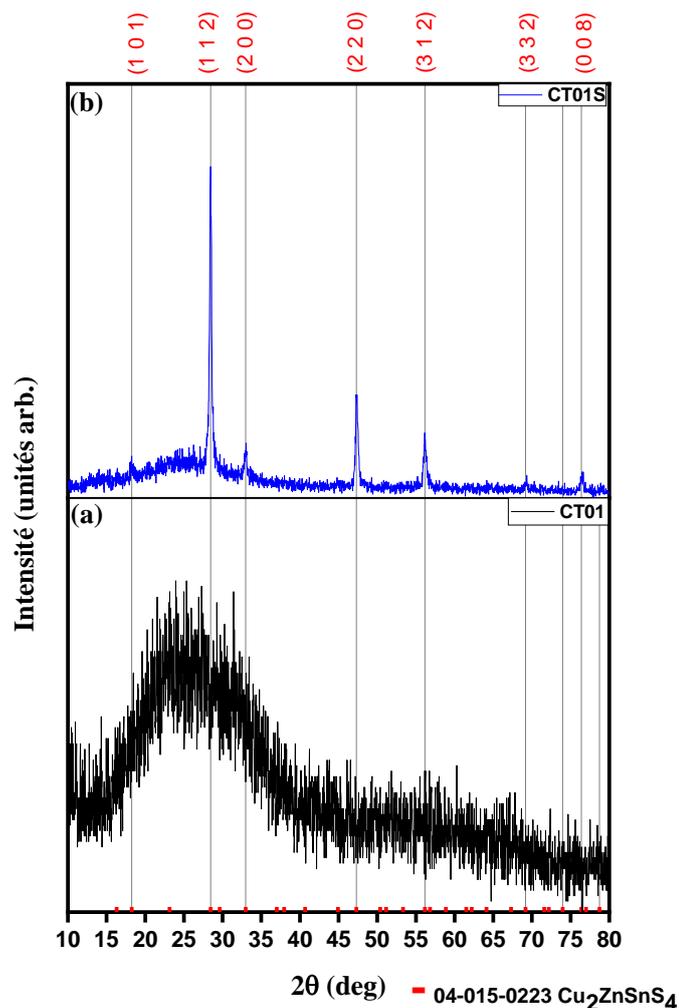


Figure IV.4 Diffractogrammes DRX des échantillons avant et après sulfuration ,
(a) CT:01, (b) CT:01S.

Raman

La Figure IV.5 montre les spectres Raman des échantillons CT:01 et CT:01S. L'échantillon CT:01 (Fig.5a) avant sulfuration ne présente aucun signal Raman. L'échantillon après sulfuration CT:01S montre la présence d'un signal Raman avec deux pics situés aux environs de 337 cm^{-1} et 367 cm^{-1} . Le pic le plus intense à 337 cm^{-1} est attribué au mode A de la structure kesterite et le pic à 367 cm^{-1} correspond au mode E(LO) de la même structure. Il n'y a pas d'autres pics correspondant aux autres phases secondaires comme SnS_2 (315 cm^{-1}), Cu_2SnS_3 (352 cm^{-1}), ZnS (348 cm^{-1}) et Cu_{2-x}S (476 cm^{-1}).

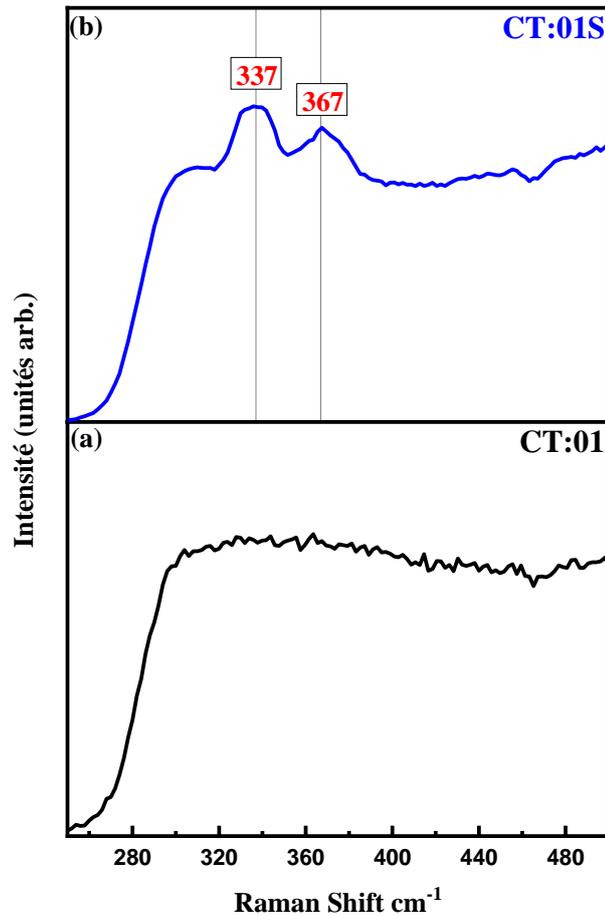


Figure IV.5 Spectres Raman des échantillons avant et après sulfuration,
 (a) CT :01, (b) CT :01S.

IV.2.2.2 Caractérisation de l'environnement chimique

XPS et Auger

Dans cette section, nous représentons d'abord les spectres XPS des niveaux de cœur des deux échantillons CT:01 avant sulfuration et CT:01S après sulfuration. Ensuite, nous représentons le spectre Auger qui est plus sensible aux changements de l'environnement chimique. Enfin, à partir des résultats du niveau de cœur XPS et de Auger, nous traçons le diagramme de Wagner qui est basé sur le calcul du paramètre Auger modifié [84,85]. Ce diagramme nous permet de comprendre l'évolution des états d'oxydation des cations avant et après la formation de la structure kesterite ainsi que de distinguer cette phase des autres phases

secondaires qui peuvent se former en même temps avec la kesterite . Cela nous permet donc de valider les résultats précédents obtenus par DRX et Raman.

Le paramètre Auger modifié, noté α' , est calculé selon la relation suivante :

$$\alpha' = \alpha + h\nu \quad (\text{IV.1})$$

α : paramètre Auger

$$\alpha = E_c(\text{Auger}) - E_c(\text{CL}) \quad (\text{IV.2})$$

$$h\nu - E_c(\text{CL}) = E_L(\text{CL}) \quad (\text{IV.3})$$

Donc :

$$\alpha' = E_c(\text{Auger}) + E_L(\text{CL}) \quad (\text{IV.4})$$

avec:

α' : Paramètre Auger modifié

α : Paramètre Auger

$E_c(\text{Auger})$: Energie cinétique de Auger

$E_c(\text{CL})$: Energie cinétique de niveau de cœur

E_L : Energie de liaison de niveau de cœur

L'étude de l'évolution de l'état d'oxydation de chaque cation (Cuivre, Zinc et Etain) dans les échantillons CT:01 et CT:01S est présentée en détail ci-dessous séparément.

(a) *Le cuivre*

La Figure IV.6 montre les spectres de niveau de cœur et les spectres Auger à haute résolution pour le Cu présent dans les deux échantillons CT:01 et CT:01S.

La Figure IV.6-a présente les spectres à haute résolution des niveaux de cœur du Cu. Dans l'échantillon CT:01 avant sulfuration, les énergies de liaison à environ 933,7 eV et 953,8 eV correspondent à $\text{Cu}2p_{3/2}$ et $\text{Cu}2p_{1/2}$, respectivement [86,87]. On note la présence de pics satellites près de la position des niveaux de cœur de $\text{Cu}2p_{3/2}$ et $\text{Cu}2p_{1/2}$ aux énergies de liaison 941,6 eV, 943,98 eV et 962,46 eV. Pour l'échantillon CT:01S, après sulfuration, les énergies de liaison à environ 932 eV et 951,7 eV correspondent également à $\text{Cu}2p_{3/2}$ et $\text{Cu}2p_{1/2}$, respectivement. Les pics satellites près de la position des niveaux de cœur de $\text{Cu}2p_{3/2}$ et $\text{Cu}2p_{1/2}$ ont disparu pour l'échantillon CT :01S après sulfuration. Cela peut être dû au changement de l'environnement chimique local avec l'incorporation de soufre.

La Figure IV.6-b montre les spectres Auger à haute résolution du Cu. La position du maximum du signal Auger correspond à l'énergie cinétique d'environ 916,80 eV pour

l'échantillon CT:01 et à environ 916,90 eV pour l'échantillon CT:01S. Ces valeurs correspondent à la ligne Auger du CuLMM de la transition L3 M4.5 M4.5 [88,89].

En calculant le paramètre Auger modifié à partir de l'énergie de liaison des états $\text{Cu}2p_{3/2}$ et de l'énergie cinétique des positions Auger, les valeurs du paramètre Auger modifié sont d'environ 1850,5 eV pour l'échantillon CT:01 et d'environ 1848,9 eV pour l'échantillon CT:01S.

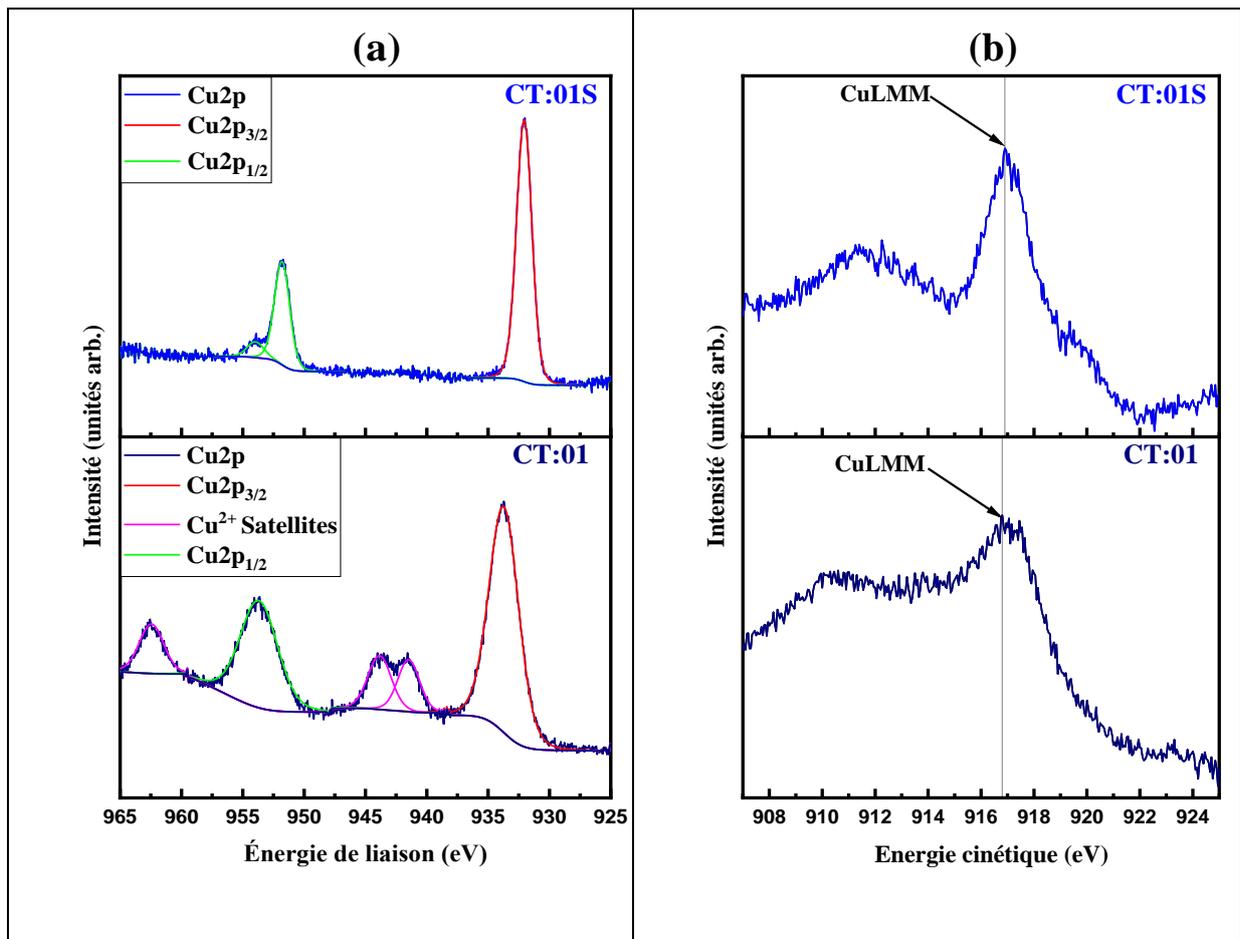


Figure IV.6 : Niveaux de cœur XPS et position de Auger du cuivre pour les échantillons CT:01 et CT:01S.

La Figure IV.7 montre le diagramme de Wagner du Cu avec son emplacement dans les échantillons avant et après sulfuration. Le diagramme représente également certains alliages et composés à base de Cu tirés de la littérature afin de faciliter l'identification des phases secondaires éventuellement présentes avec la phase kesterite. L'axe x horizontal du diagramme représente l'énergie de liaison de niveau de cœur, le premier axe y vertical à gauche représente l'énergie cinétique d'Auger et le deuxième axe y vertical à droite représente les valeurs des paramètres Auger modifiés. D'après le diagramme, il est clair que la localisation du Cu pour

l'échantillon CT:01 avant sulfuration est proche des alliages contenant un cation de Cu^{2+} avec deux degrés d'oxydation. Pour l'échantillon CT:01S après sulfuration, il est plus proche des alliages contenant un cation de Cu^+ avec un seul degré d'oxydation.

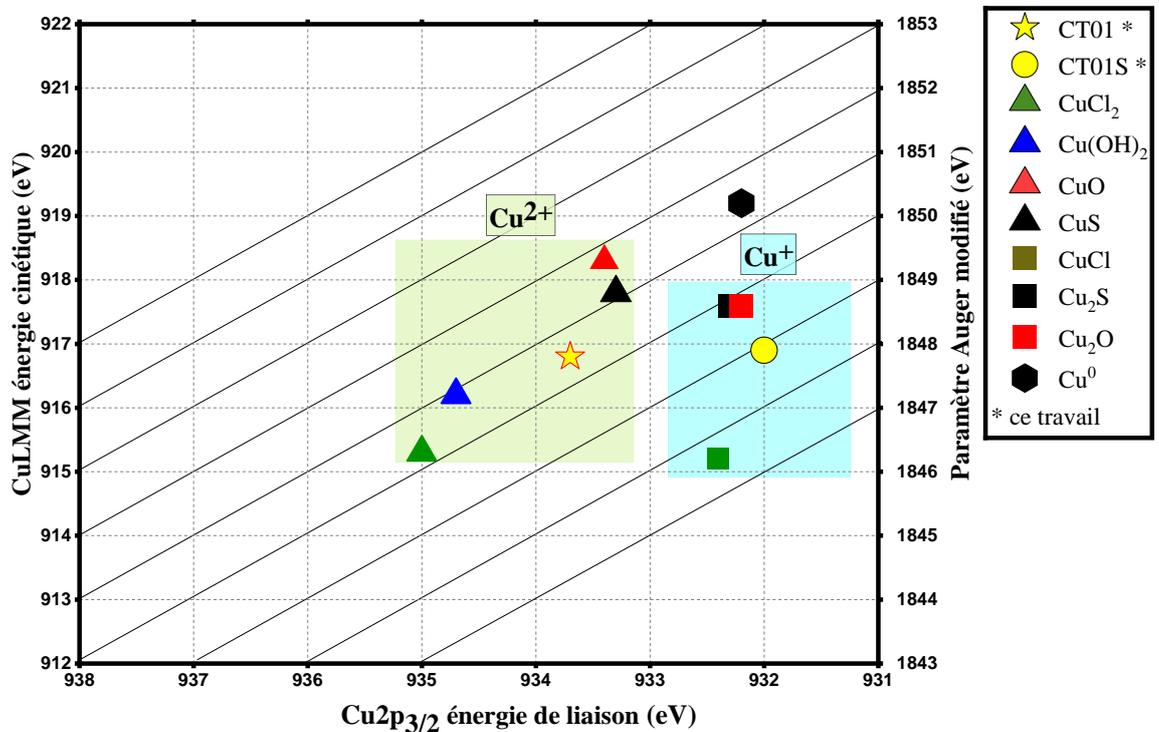


Figure IV.7 Diagramme de Wagner du cuivre pour les échantillons CT:01 et CT:01S par rapport aux alliages contenant Cu^+ et Cu^{2+} .

Le diagramme de Wagner est donc un moyen utile, non seulement pour étudier l'environnement chimique local, mais aussi comme une méthode quantitative pour identifier les phases secondaires dans les différents alliages en accompagnement d'autres techniques de caractérisations telles que le DRX et le Raman.

Les résultats XPS combinés aux résultats Auger dans le diagramme de Wagner permettent de suivre l'évolution des états d'oxydation du cuivre, de Cu^{2+} avant sulfuration à Cu^+ après sulfuration. La présence de Cu^+ dans l'échantillon final est très importante pour assurer la formation de l'alliage $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ avec une phase kesterite pure.

(b) Le zinc

La Figure IV.8 montre les spectres de niveau de cœur et les spectres Auger à haute résolution pour le Zn présent dans les deux échantillons CT:01 et CT:01S.

La Figure IV.8-a présente les spectres à haute résolution du niveau du cœur du Zn. Les énergies de liaison à environ 1021,75 eV et 1021,84 eV correspondent à Zn2p_{3/2} pour les deux échantillons CT:01 et CT:01S, respectivement [90,91]. Les positions respectives de Zn2p_{3/2} restent assez similaires pour les deux échantillons, cependant, la largeur à mi-hauteur est plus réduite dans le cas de CT:01S après incorporation de soufre, ce qui peut être dû à une liaison différente par rapport à CT:01 avant l'incorporation de soufre. D'après les spectres XPS des niveaux de cœur de Zn2p_{3/2}, leur positions confirment la présence de l'état Zn²⁺ dans les deux échantillons CT:01. et CT:01S.

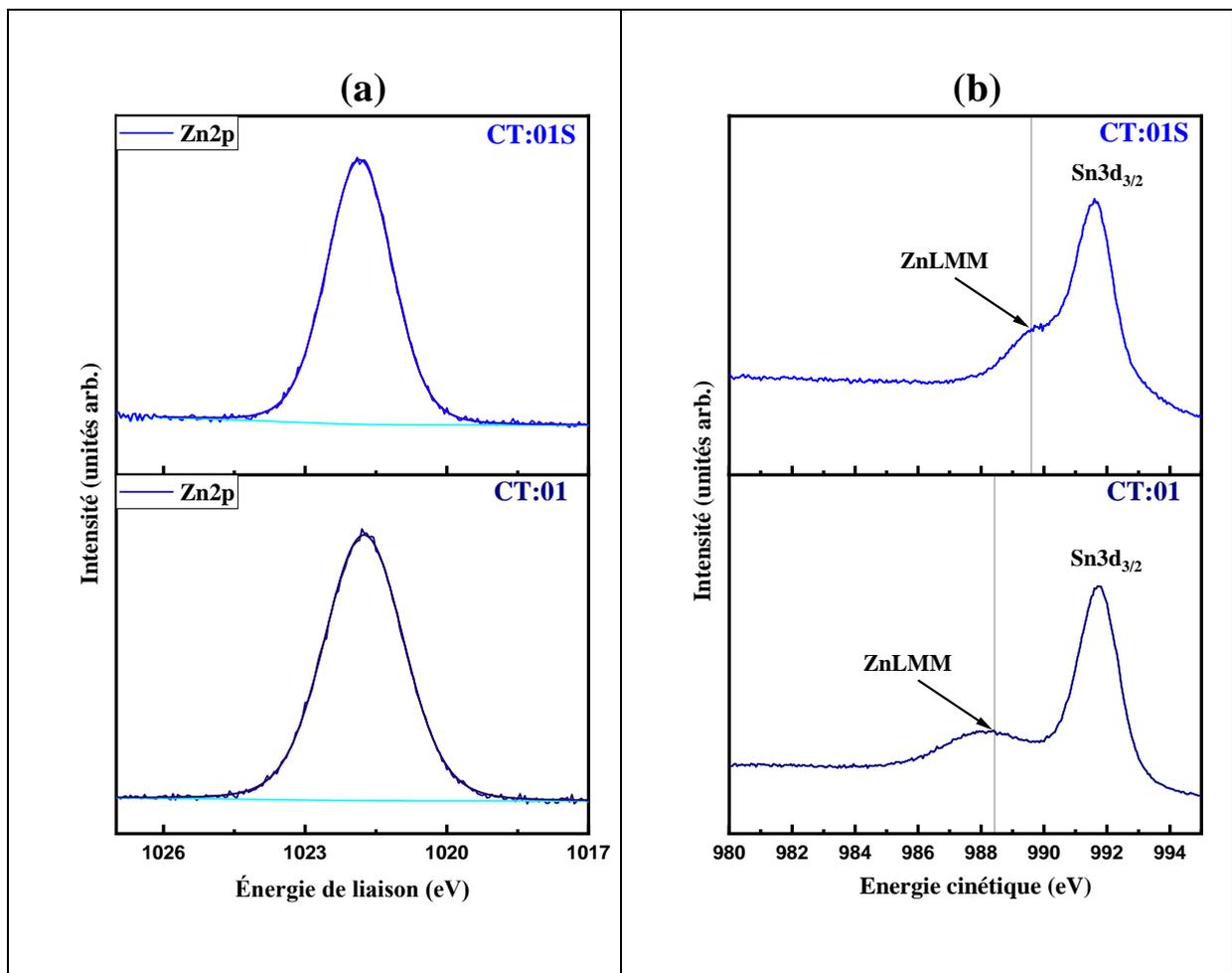


Figure IV.8 : Niveaux de cœur XPS et position de Auger du zinc pour les échantillons CT:01 et CT:01S.

Puisque le zinc ne peut adopter qu'un seul état d'oxydation cationique Zn^{2+} ou se trouver sous forme de métal, les positions de Auger et du paramètre Auger modifié servent à identifier la nature chimique des liaisons dans les échantillons CT:01 et CT:01S. La Figure IV.8-b montre les spectres Auger du zinc. La position du maximum du signal Auger correspond à l'énergie cinétique d'environ 988,43 eV pour l'échantillon CT:01 et à environ 989,60 eV pour l'échantillon CT:01S. Ces valeurs correspondent à la ligne Auger du ZnLMM de la transition L3 M4.5 M4.5.

En calculant le paramètre Auger modifié à partir de l'énergie de liaison des états $Zn2p_{3/2}$ et de l'énergie cinétique des positions Auger, les valeurs du paramètre Auger modifié sont d'environ 2010,18 eV pour l'échantillon CT:01 et d'environ 2011,45 eV pour l'échantillon CT:01S.

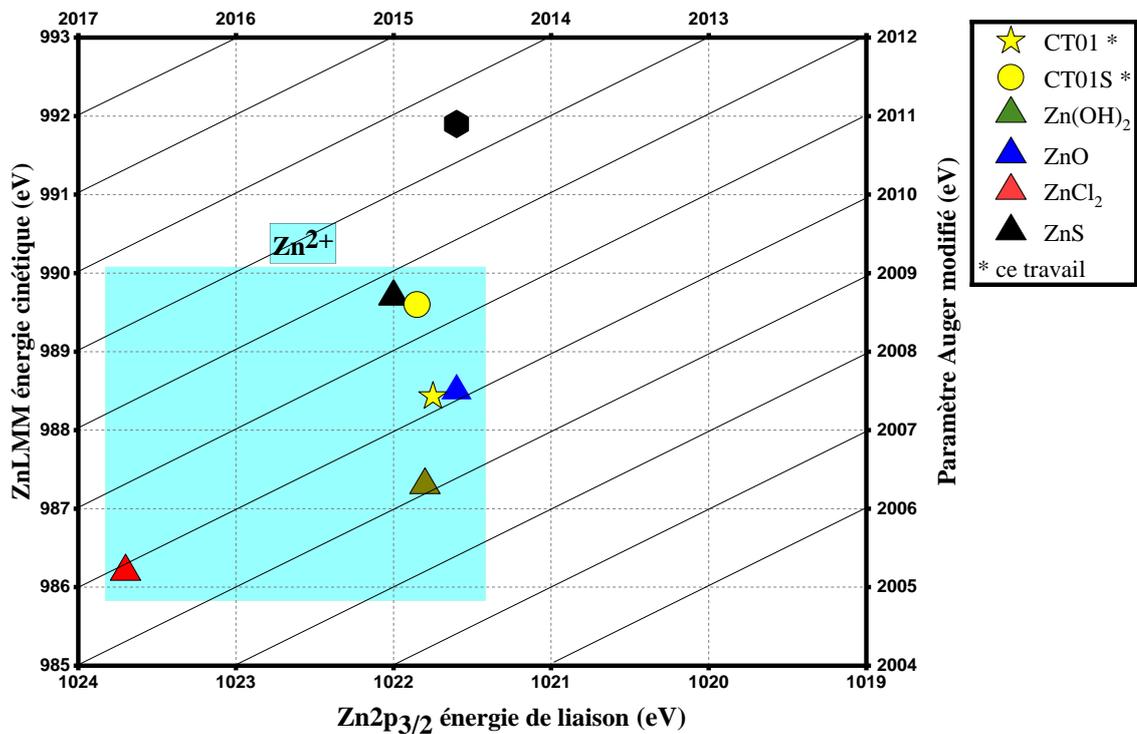


Figure IV.9 : Diagramme de Wagner du zinc pour les échantillons CT:01 et CT:01S.

La Figure IV.9 représente le diagramme de Wagner du Zn avec son emplacement dans les échantillons avant et après sulfuration. Le diagramme représente également certains alliages et composés à base de Zn tirés de la littérature afin de faciliter l'identification de la nature chimique des liaisons dans les échantillons CT:01 et CT:01S. Le CT:01 est situé près du ZnO, ce

qui peut être dû à la présence d'une liaison Zn-O. Cependant, l'échantillon CT:01S est situé près de la région ZnS, ce qui peut être dû à la présence d'une liaison Zn-S dans l'échantillon final après la formation de la phase kesterite. Ces résultats justifient la différence de largeur à mi-hauteur observée dans les spectres des niveaux de cœur $Zn2p_{3/2}$.

Les résultats XPS combinés avec les résultats Auger dans le diagramme de Wagner confirment la présence du cation Zn^{2+} dans nos échantillons avec une liaison Zn-O pour le CT:01 et Zn-S pour le CT:01S.

(c) L'étain

La Figure IV.10 montre les spectres des niveaux de cœur et les spectres Auger à haute résolution pour le Sn présent dans les deux échantillons CT:01 et CT:01S. La Figure IV.10-a présente les spectres à haute résolution du niveau du cœur du Sn. Dans l'échantillon CT:01 avant sulfuration, l'énergie de liaison à environ 486,62 eV, correspond à $Sn3d_{5/2}$ [92]. Pour l'échantillon CT:01S, après sulfuration, l'énergie de liaison à environ 486,60 eV correspond également à $Sn3d_{5/2}$ [93].

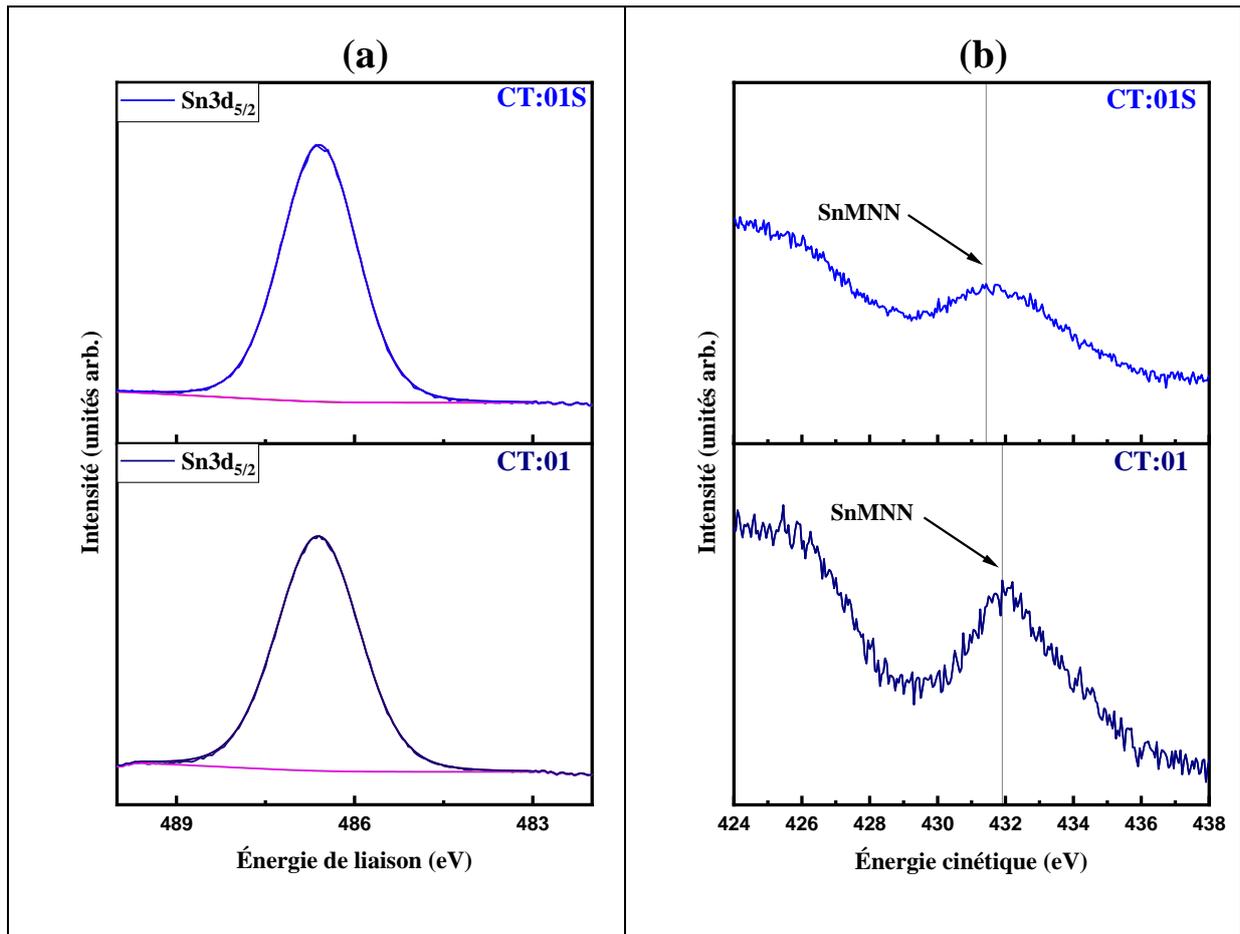


Figure IV.10 : Niveaux de cœur XPS et position de Auger de l'étain pour les échantillons CT:01 et CT:01S.

La Figure IV.10-b montre les spectres Auger pour l'étain. La position du maximum du signal Auger correspond à l'énergie cinétique d'environ 431,91 eV pour l'échantillon CT:01 et à environ 431,43 eV pour l'échantillon CT:01S [89]. Ces valeurs correspondent à la ligne Auger du SnMNN de la transition M4 N_{4,5} N_{4,5}.

En calculant le paramètre Auger modifié à partir de l'énergie de liaison des états Sn3d_{5/2} et de l'énergie cinétique des positions Auger, les valeurs du paramètre Auger modifié sont d'environ 918,53 eV pour l'échantillon CT:01 et d'environ 918,03 eV pour l'échantillon CT:01S.

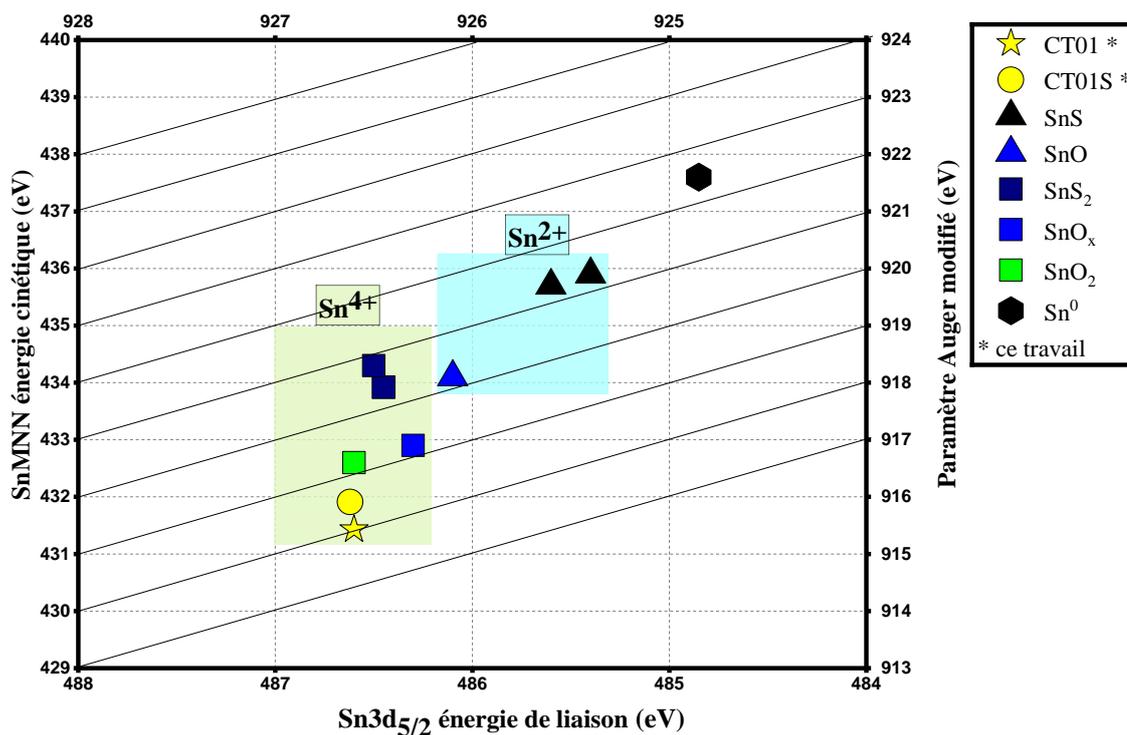


Figure IV.11 : Diagramme de Wagner de l'étain pour les échantillons CT:01 et CT:01S par rapport aux alliages contenant Sn^{2+} et Sn^{4+} .

La Figure IV.11 montre le diagramme de Wagner du Sn avec son emplacement dans les échantillons avant et après sulfuration. Le diagramme représente également certains alliages et composés à base de Sn tirés de la littérature afin de faciliter l'identification des phases secondaires éventuellement présentes avec la phase kesterite. D'après le diagramme, il est clair que la localisation du Sn pour les échantillons CT:01 et CT:01S est plus proche des alliages contenant un cation de Sn^{4+} avec le degré d'oxydation 4+.

Les résultats XPS combinés avec les résultats Auger dans le diagramme de Wagner confirment la présence du cation Sn^{4+} dans nos échantillons CT:01 et CT:01S. Cette combinaison de résultats XPS et Auger est un moyen utile pour contrôler l'environnement chimique local du Sn dans différents alliages.

IV.2.2.3 Caractérisation de la microstructure

L'observation de la microstructure a été réalisée par microscopie électronique à balayage (SEM). La Figure IV.12 montre la micrographie SEM de CT:01 et CT:01S avec différents grossissements et tensions d'accélération.

Les clichés de la Figure IV.12.a obtenus à une tension d'accélération de 5kV représentent l'échantillon CT:01 avant sulfuration. A faible grossissement (x 5k), on obtient une vue globale de l'échantillon. On remarque nettement que la couche n'est pas homogène sur toute la surface. De plus, différentes morphologies apparaissent dans différentes zones. Avec un fort grossissement (x 10k), la morphologie est totalement différente d'une zone à l'autre, ce qui est dû à la formation de différents alliages d'oxydes métalliques.

Les clichés de la Figure IV.12.b obtenus à une tension d'accélération de 15kV représentent l'échantillon CT:01S après sulfuration. A faible grossissement (x 5k), on obtient une vue globale de l'échantillon CT:01S après sulfuration. L'échantillon présente quelques fissures. Cependant, avec la formation de la phase CZTS la morphologie de la couche est plus homogène qu'avant sulfuration.

Les clichés SEM montrent que le film ne couvre pas la totalité du substrat avant la sulfuration. Évidemment, après la sulfuration, il y a des zones non couvertes et aussi de nombreuses fissures.

D'un point de vue technologique, la morphologie est un paramètre clé qui devra être optimisé afin de poursuivre des recherches sur la fabrication des cellules solaires. En effet, la présence de fissures et de zones non couvertes peut provoquer des courts-circuits dans les dispositifs à multicouches. Avec cette méthode de dépôt de l'oxyde suivie de la sulfuration, il est donc trop tôt pour effectuer des recherches plus poussées car la morphologie n'est pas encore optimisée.

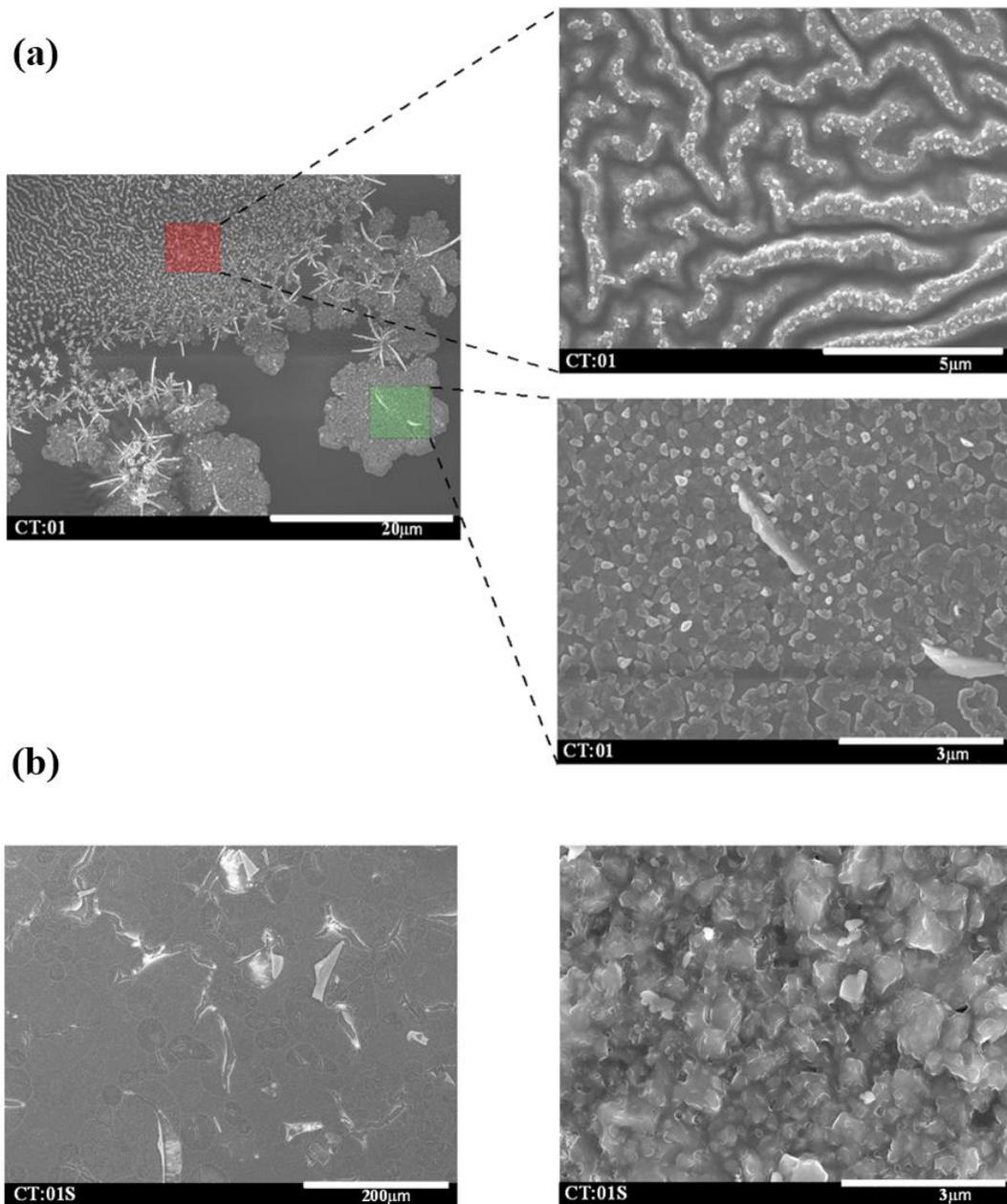


Figure IV.12 : Images SEM des échantillons CT:01 et CT:01S.

(a) avant sulfuration , (b) après sulfuration.

IV.2.2.4 Mesures optiques

UV/Visible

La Figure IV.13-a montre le spectre de transmission UV-Visible-near IR de l'échantillon final CT:01S après sulfuration. La courbe indique que l'échantillon a une transmission très faible

dans la gamme 300-800 nm, cette transmission augmente à partir de 800nm est jusqu'à 1100 nm mais reste inférieure à 20 %. La Figure IV.13 (b-c) montre le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie et la largeur de bande interdite pour l'échantillon CT:01S. La largeur de bande interdite est d'environ 1,5 eV et le coefficient d'absorption est estimé à environ $2,2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 1.5 eV et $3,5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 3 eV. D'après les mesures UV/Visible, l'échantillon CT:01S présente une très faible transmittance, un coefficient d'absorption élevé d'environ 10^4 cm^{-1} et une bande interdite optimale de 1,5 eV. Par conséquent, ce matériau pourrait être un bon candidat comme absorbeur dans les cellules solaires à couches minces.

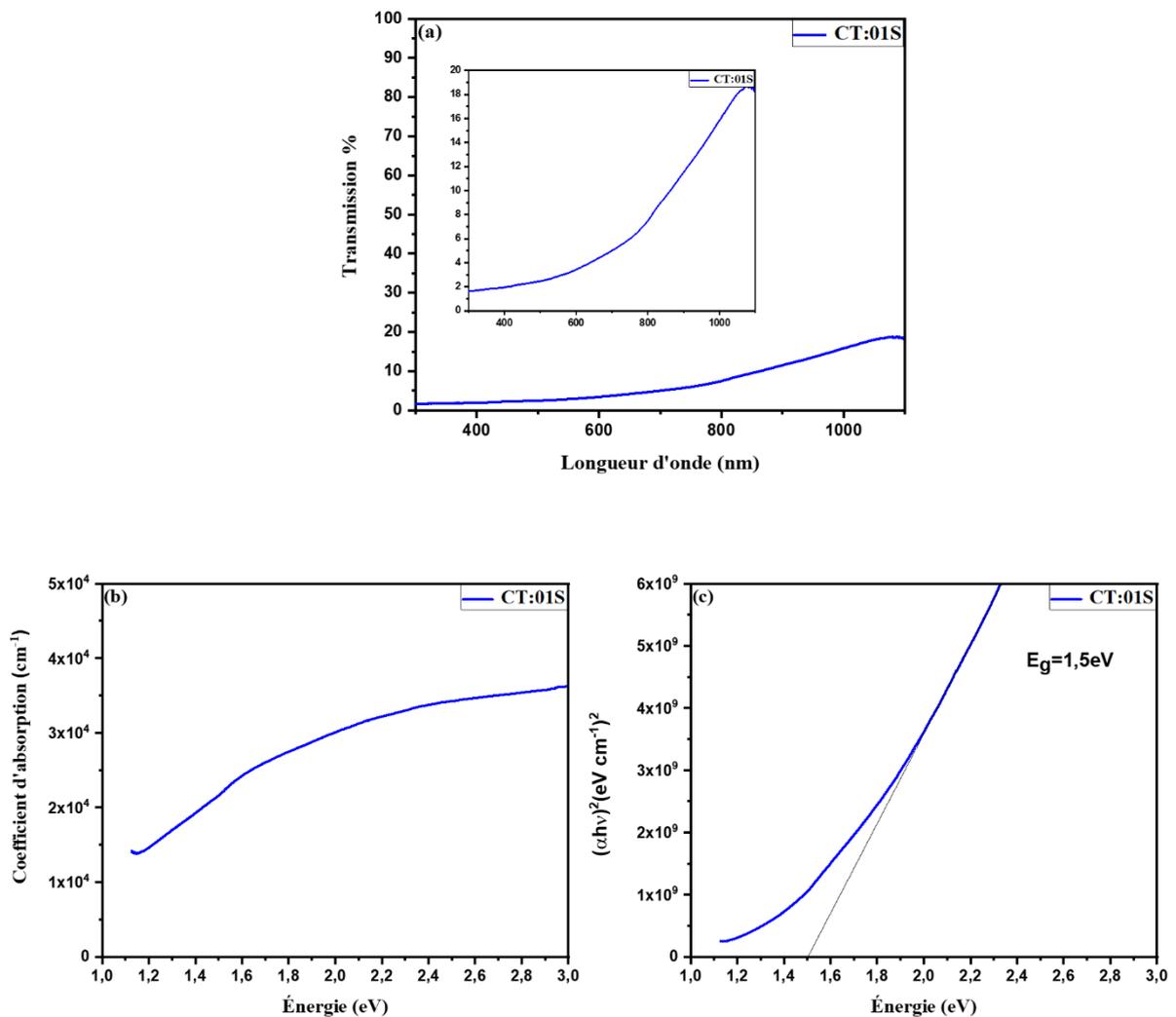


Figure IV.13 (a) Transmittance de l'échantillon CT:01S sulfuration ; (b) Coefficient d'absorption de l'échantillon CT:01S en fonction de l'énergie de bande interdite de l'échantillon CT:01S.

IV.2.3 Conclusion

Le processus de dépôt liquide-vapeur de films minces de CZTS a conduit avec succès à la formation d'une structure monophasée de kesterite CZTS. L'évolution des états d'oxydation de l'oxyde au sulfure a été analysée en combinant les résultats XPS et Auger dans le diagramme de Wagner. L'utilisation de ce diagramme a permis de fournir des informations utiles pour l'identification des phases secondaires dans CZTS et pour le suivi de l'évolution de leurs états d'oxydation. Les propriétés du matériau montrent un coefficient d'absorption élevé d'environ 10^4 cm^{-1} et un gap optimal d'environ 1,5 eV.

Cette méthode présente toutefois des limites en termes de morphologie. Il existe de nombreuses fissures et des zones non couvertes par ce procédé. Cependant, le dépôt de couches d'oxyde métallique suivi par la sulfuration a montré son utilité pour produire des couches minces de CZTS avec de bonnes caractéristiques en termes de cristallographie, de degrés d'oxydation et de propriétés optiques. Cette méthode ouvre la voie à de futures utilisations dans le domaine du dépôt physique en phase vapeur où le contrôle de l'homogénéité du dépôt est plus contrôlable.

IV.3 Voie liquide vers la synthèse de couches minces de CZTS

Dans ce procédé, une solution mixte de cations/anions de Cu, Zn, Sn et S a été employée comme solution de départ. Les précurseurs ont été déposés par spin coating, suivi d'un pré-recuit sous air et enfin un traitement par sulfuration. Les propriétés structurales des couches minces de CZTS obtenues par ce procédé ont été étudiées en détail avant et après le traitement thermique. L'environnement et la composition chimique, les propriétés morphologiques et optiques ont été déterminés.

IV.3.1 Section expérimentale

Les couches minces de CZTS ont été déposées sur des substrats par spin coating et traitées thermiquement dans un four sous atmosphère contrôlée.

IV.3.1.1 Préparation de la solution

La solution de dépôt est réalisée avec les précurseurs de sels métalliques suivants : chlorure de cuivre di-hydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), chlorure de zinc (ZnCl_2) et chlorure d'étain di-hydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comme source des cations et la thiourée (H_2NCSNH_2) comme source d'anions. Le solvant utilisé dans ce procédé est un mélange d'eau et d'éthanol. Afin de dissoudre complètement tous les sels métalliques, la diéthanolamine (DEA) a été utilisée comme stabilisant.

La solution a été préparée comme suit : Les sels métalliques ont été dissous dans 10 ml de solvant (75% d'eau et 25% d'éthanol) pour chaque précurseur. Le chlorure de cuivre dihydraté, le chlorure de zinc et la thiourée ont été dissous à température ambiante sous agitation, sans addition de stabilisant. Le chlorure d'étain dihydraté a été dissous à une température de 40 °C en ajoutant 3 (≈ 1ml) gouttes de DEA comme agent complexant. La solution finale a été agitée pendant 6 heures à température ambiante jusqu'à l'obtention d'une solution jaune clair. Le pH de la solution finale était d'environ 4. Le Tableau IV.2 indique les concentrations des précurseurs utilisés dans la préparation de la solution suivant ce procédé. La Figure IV.14 montre la solution finale stable non précipitée obtenue par ce procédé pour le dépôt de CZTS.

Paramètres	Précurseurs			
	CuCl ₂ ·2H ₂ O	ZnCl ₂	SnCl ₂ ·2H ₂ O	H ₂ NCSNH ₂
Concentrations initiales C _i (M)	0,4	0,2	0,2	1
Volumes initiaux V _i (ml)	10	10	10	10
Volume final V _f (ml)	40	40	40	40
Concentrations finales C _f (M)	0,1	0,05	0,05	0,25

Tableau IV.2 : Les concentrations et les volumes de chaque précurseur utilisés pour la préparation de la solution de CZTS.



Figure IV.14 : Solution finale de dépôt de CZTS

IV.3.1.2 Dépôt des couches minces CZTS

Des couches minces de CZTS ont été déposées sur des substrats en verre à partir de la solution précédente, par procédé de spin coating avec une vitesse de 4000 tours/minute pendant 30 secondes. Les échantillons ont ensuite été séchés directement sur une plaque chauffante à 250° C pendant 10 minutes à l'air ambiant. Ce processus a été répété 10 fois (pour une épaisseur finale de 1,2 micron). Les échantillons ont ensuite été traités thermiquement dans un four à 520° C pendant 30 min en présence de soufre (0,5 g) sous flux d'azote selon le protocole PSC décrit dans le chapitre précédent.

Les échantillons CT:B01 et CT:B01S correspondent respectivement aux couches minces CZTS avant et après le traitement thermique.

IV.3.1.3 Caractérisations

La diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman ont été utilisées afin d'examiner la structure cristalline et les phases secondaires des échantillons CT:B01 et CT:B01S. La morphologie des structures a été étudiée par microscopie électronique à balayage (SEM) et par microscopie électronique à transmission (TEM). La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) a été utilisée conjointement avec le SEM et le TEM pour analyser les

compositions chimiques des échantillons avant et après traitement thermique. La morphologie locale et la cristallographie ont été étudiées en utilisant la microscopie conventionnelle à haute résolution (HRTEM) et de diffraction électronique de zone sélectionnée (SAED). La spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS) a été utilisée pour étudier l'évolution des environnements chimiques avant et après la sulfuration. Les mesures de transmission UV/Visible sont utilisées pour calculer les coefficients d'absorption et les bandes interdites optiques.

IV.3.2 Résultats et discussion

IV.3.2.1 Caractérisation cristallographique

DRX-TEM-SAED

La Figure IV.15.a montre le diffractogramme DRX de la couche CZTS avant traitement thermique (CTB01). Les trois pics principaux à 28,43°, 47,27° et 56,15° sont respectivement attribués aux plans cristallographiques (112), (220) et (312) de la structure tétragonale de la kesterite CZTS (carte PDF n°04-015-0223). En plus de la phase principale CZTS, la phase cassitérite SnO₂ est également détectée, comme l'indique la présence des pics (110), (101) et (211) aux angles respectifs de 26,49°, 33,77° et 51,72° (carte PDF n°04-003-0649). Cette phase de SnO₂ apparaît pendant le processus de séchage à l'air ambiant sur la plaque chauffante.

La taille des nanocristaux a été estimée à partir de la formule de Scherrer [94] :

$$D_{hkl} = 0,89 \lambda / B_{hkl} \cos\theta \quad (IV.5)$$

où λ est la longueur d'onde des rayons X utilisée, B_{hkl} la largeur à mi-hauteur et θ l'angle de Bragg du pic étudié.

Échantillon	(hkl) planes	FWHM	2theta	D(nm)
CTB01	(112)	0,98	28,43	8
	(220)	1,57	47,27	5
	(312)	1,01	56,15	9
CTB01S	(112)	0,35	28,47	23
	(220)	0,43	47,38	20
	(312)	0,48	56,21	19

Tableau IV.3 : Taille des nano-cristallites calculée à partir de la formule de Scherrer.

La taille des nanocristaux, dérivée de la formule de Scherrer est indiquée dans le Tableau IV.3. Elle varie entre 5 nm et 9 nm pour chaque pic.

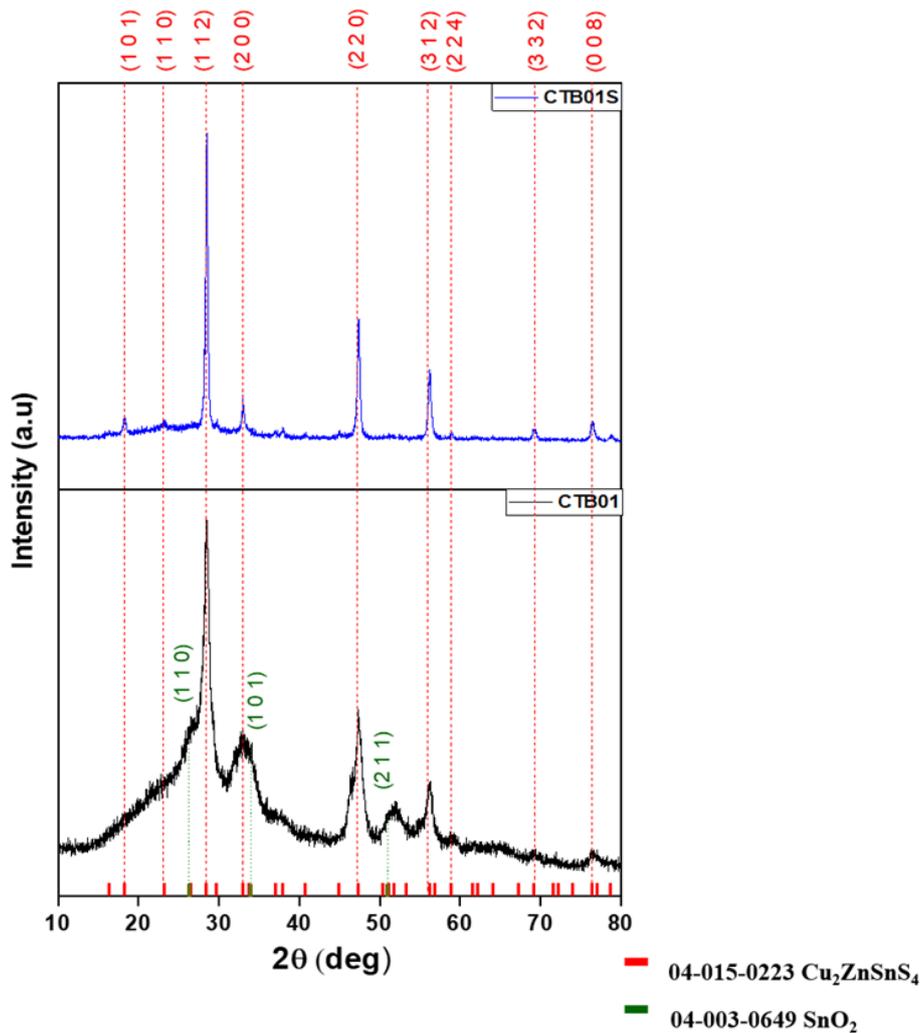


Figure IV.15 : Diffractogrammes DRX de la couche mince CZTS, (a) échantillon brut CT:B01, (b) Échantillon après traitement thermique CT:B01S

Le diffractogramme de la couche CZTS recuite, CT:B01S, (Fig.1b) montre des pics de diffraction intenses avec de faibles largeurs à mi-hauteur qui correspondent aux plans (101), (110), (112), (200), (220), (312), (224), (332) et (008) de la structure CZTS kesterite pure sans phase secondaire. Les pics de cassitérite ont disparu lors du recuit. Cela peut être dû au fait que le dioxyde d'étain peut se transformer en monosulfure d'étain solide [95,96] pendant le recuit sous atmosphère de soufre et que le monosulfure d'étain est une espèce volatile au-dessus de 500 °C [97].

La taille des nano-cristallites (Tableau IV.3) varie entre 19 nm et 23nm selon le pic choisi. Les intensités des pics mettent en évidence une croissance isotrope des cristallites. Logiquement, la taille des cristallites augmente sous l'effet du traitement thermique.

Le traitement thermique sous atmosphère de soufre et d'azote (sans oxygène) empêche la formation de phases oxydées, augmente la cristallisation et favorise la formation de la phase kesterite CZTS. Dans certains cas, comme cela semble être le cas ici, il évite également la décomposition de cette structure en composés binaires et ternaires tels que Cu_{2-x}S , SnS_2 , ZnS , Cu_2SnS_3 qui a été observée par plusieurs auteurs dans la littérature [26,27,81].

Afin de confirmer l'absence de phases secondaires (comme le ZnS et le Cu_2SnS_3 , pour lesquels les trois pics de diffraction principaux des rayons X sont identiques à ceux du CZTS), la technique SAED, la transformation de Fourier rapide de l'image à haute résolution HRTEM et la spectroscopie Raman ont été utilisées comme techniques de caractérisation complémentaires.

La Figure IV.16 (a, b) montre un modèle de diffraction d'un électron et la transformation de Fourier rapide d'une image à haute résolution (HRTEM) de l'échantillon CT:B01.

Le calcul de l'espacement d (Tableau IV.4) par la technique SAED confirme les résultats de la DRX. Seuls des cristallites de kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ purs ont été trouvés dans les échantillons étudiés. La Figure IV.16.c montre les zones où les analyses SAED et l'analyse EDS ont été effectuées. La composition chimique dans cette zone (Figure IV.16.d) montre la présence de quatre éléments du composé CZTS : cuivre, zinc, étain et soufre.

Sample	d-spacing (nm) SAED ^(a)	hkl planes ^(b)	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ^(c) PDF#04-015-0223	$\left \frac{d_{\text{exp}} - d_{\text{th}}}{d_{\text{th}}} \right $ ^(d)
CT:B01	0,3126	(112)	0,3134	0,26 %
	0,1926	(220)	0,1919	0,36 %
	0,1638	(312)	0,1636	0,12 %
CT:B01S	0,3132	(112)	0,3134	0,06 %
	0,1916	(220)	0,1919	0,16 %
	0,1632	(312)	0,1636	0,24 %

Tableau IV.4 Espacement d calculé à partir de la diffraction électronique de surface (SAED) sélectionnée et des plans de diffraction associés. (a) espacement d expérimental, (b) plans de diffraction, (c) espacement d théorique extrait du PDF#04-015-0223, (d) erreurs absolues.

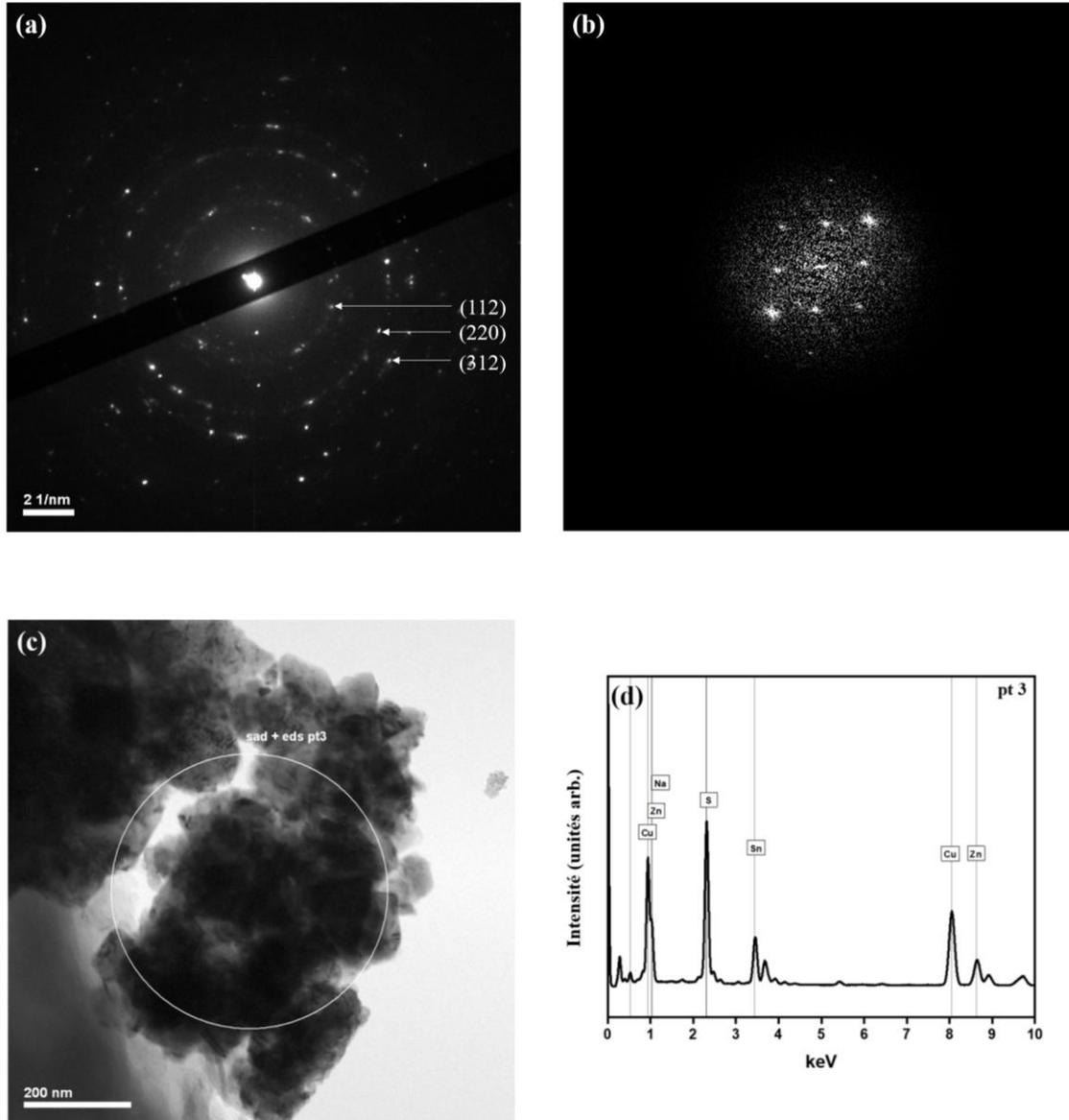


Figure IV.16 : (a) Modèle de diffraction électronique de la zone sélectionnée de l'image (c) ; (b) Transformation de Fourier rapide d'une image haute résolution (HRTEM) ; (c) Zone d'acquisition SAED et EDS ;(d) Spectre d'image par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS).

Raman

La Figure IV.17.a montre le spectre Raman de l'échantillon CT:B01. Le pic le plus intense à 335 cm^{-1} correspond au mode A de la structure kesterite de CZTS qui est théoriquement rapporté par Gurel et al [98]. Le pic le moins intense à 363 cm^{-1} est attribué au mode E (LO) de la structure kesterite de CZTS [99]. Pour l'échantillon CT:B01S calciné (Figure IV.17.b), les pics à 287 cm^{-1} et 337 cm^{-1} sont attribués aux deux modes A de la structure de la kesterite ainsi

que les pics à 366 cm^{-1} et 373 cm^{-1} qui correspondent aux modes E(LO) et B(LO) [100–102]. Le nouveau pic intense à 287 cm^{-1} , peut-être dû à une meilleure cristallinité de l'échantillon CTB01S par rapport l'échantillon CT:B01. Comme aucun autre pic n'est observé, ni le ZnS (à 348 cm^{-1}) ni le Cu_{2-x}S (à 476 cm^{-1}) ainsi que SnS_2 (à 315 cm^{-1}) et Cu_2SnS_3 (à 352 cm^{-1}) n'étaient présents dans nos échantillons [103–108].

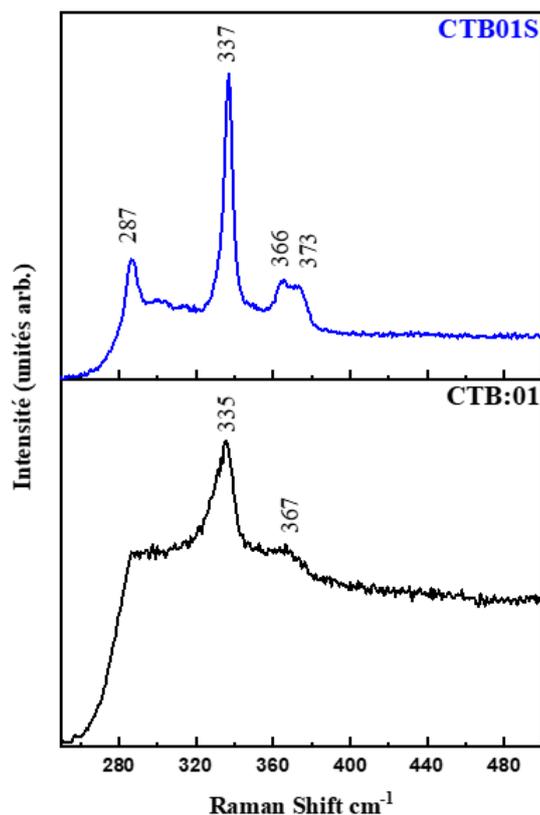


Figure IV.17 : Spectres Raman des couches minces de la CZTS. (a) Échantillon déposé CTB01, (b) échantillon traité thermiquement CTB01S.

IV.3.2.2 Caractérisation de l'environnement chimique

XPS-EDS

Les différents états d'oxydation des éléments des échantillons CT:B01 et CT:B01S étaient déterminés par XPS avant et après la pulvérisation (voir Figure IV.18).

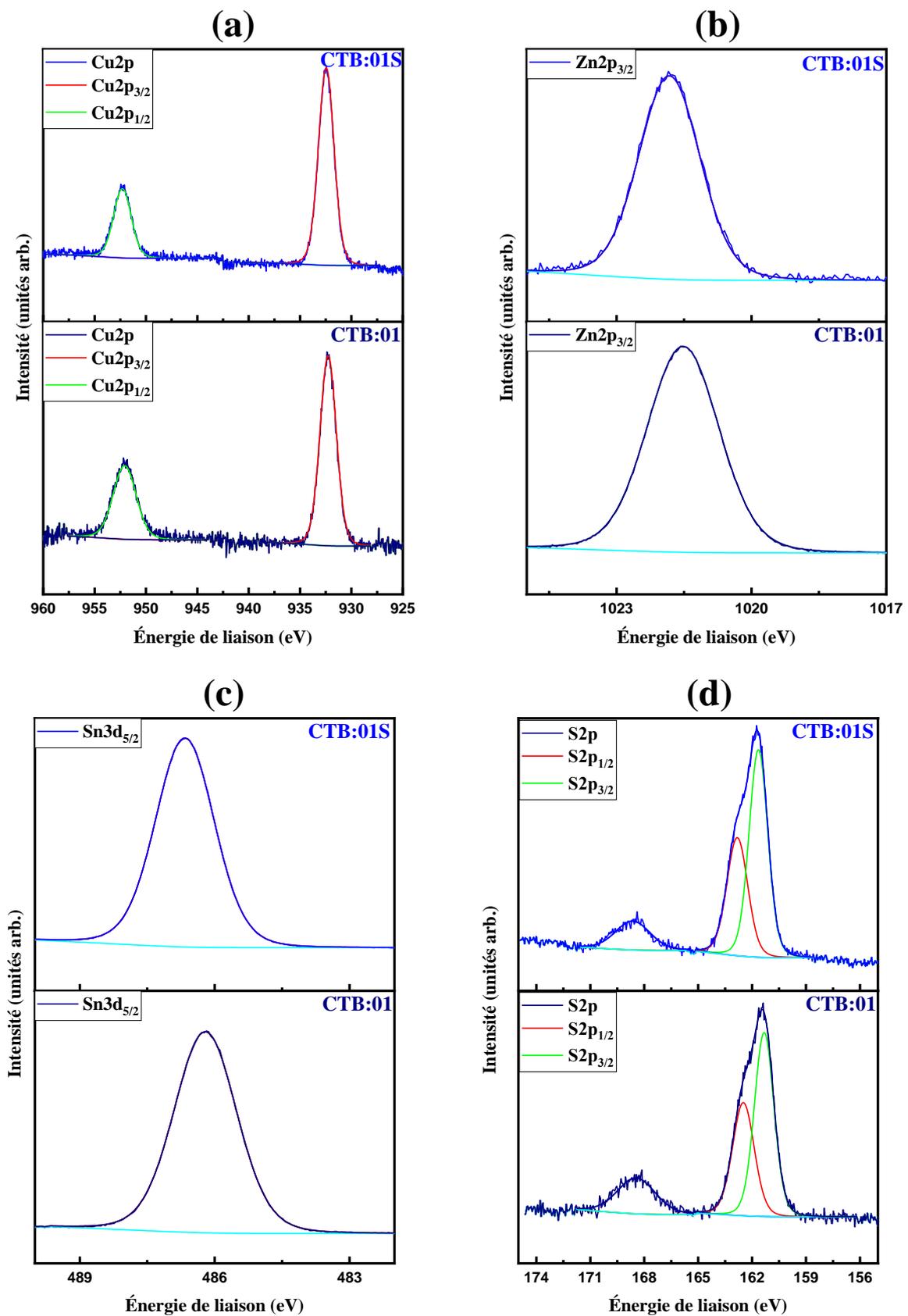


Figure IV.18 : Spectres XPS des couches minces du CZTS avant et après le traitement thermique. (a) Cu2p (b) Zn2p_{3/2} (c) Sn3d_{5/2} et (d) S2p.

Les spectres XPS de la Figure IV.18.a montrent l'énergie de liaison des niveaux de cœur de Cu 2p_{3/2} et Cu 2p_{1/2}, respectivement à environ 932 et 952 eV, pour les échantillons CZTS avant et après traitement thermique. L'énergie de liaison mesurée pour le niveau de Cu 2p_{3/2} et l'absence d'énergie de liaison élevée des satellites pour les deux pics confirment l'état d'oxydation du Cu⁺ dans les couches CZTS entières [109–111].

Le spectre XPS dans la Figure IV.b présente l'énergie de liaison des niveaux de cœur de Zn 2p_{3/2}. La valeur de l'énergie de liaison d'environ 1021,8 eV pour le Zn 2p_{3/2} confirme la présence de Zn²⁺ pour les deux couches de CZTS, avant et après la calcination [111].

La Figure IV.18.c montre le spectre des niveaux de cœur de Sn 3d_{5/2} pour les échantillons CT:B01 et CT:B01S. L'énergie de liaison d'environ 486,2 eV pour l'échantillon CT:B01 et de 486,6 eV pour l'échantillon CT:B01S confirment la présence de l'espèce Sn⁴⁺ avant et après traitement thermique [111,112].

La Figure IV.18.d montre les spectres XPS des niveaux du cœur pour le soufre. La doublette S2p_{3/2}-S2p_{1/2} pourrait être séparé en deux pics : l'un centré près de 162 eV, l'autre près de 163eV. Le pic situé à 168 eV correspond au sulfate SO₄²⁻, qui diminue après pulvérisation mais qui est toujours détecté. Les positions de S2p_{3/2} et S2p_{1/2} ainsi que l'écart entre eux confirment la présence de S²⁻ dans les échantillons avant et après traitement thermique [113].

La composition chimique a également été déterminée par des analyses EDS pour les échantillons CTB01 et CTB01S (Tableau IV.5).

Sample	Cu	Zn	Sn	S	Cu/(Zn+Sn)	S/(Cu+Zn+Sn)
CT:B01	36,05	17,25	16,60	30,09	1,064	0,43
CT:B01S	27,61	11,88	13,75	46,76	1,077	0,88

Tableau IV.5 Compositions chimiques atomiques des films minces CZTS analysés par spectroscopie de dispersion d'énergie EDS.

La composition atomique théorique des échantillons de CZTS est de 25, 12,5, 12,5 et 50 pour cent pour les cations cuivre, zinc, étain et pour le soufre, respectivement. Le rapport Cu/(Zn+Sn) reste proche de 1 pour les deux échantillons et permet d'obtenir la valeur stœchiométrique attendue des cations. En revanche, le rapport S/(Cu+Zn+Sn) (anion/cations) est d'environ 0,4 pour l'échantillon CT:B01, ce qui est très faible par rapport à la valeur théorique de 1. Ce déficit en soufre pourrait être dû à l'évaporation pendant le processus de

séchage après chaque cycle de dépôt. Ce rapport augmente presque jusqu'à 0,9 après le recuit. Cela indique que le traitement thermique sous atmosphère de soufre permet de compenser les déficits en soufre et d'atteindre la stœchiométrie de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

L'analyse XPS nous permet de conclure que chaque échantillon contient du Cu^+ , du Zn^{2+} , du Sn^{4+} et du S^{2-} . La formule $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ est alors cohérente avec l'analyse XPS et les concentrations atomiques obtenues par EDS.

En conclusion, il y a un bon accord entre l'analyse DRX, la diffraction électronique, les mesures Raman, l'analyse XPS et l'analyse chimique EDS qui indiquent l'obtention des couches de CZTS quasi-stœchiométrique de phase kesterite pure et avec un degré d'oxydation correct.

IV.3.2.3 Caractérisation morphologique

La morphologie des surfaces des couches minces du CZTS avant et après le traitement thermique est représentée sur la Figure IV.19 (a-d) à différents grossissements. La Figure IV.19 (a,b) à faible grossissement (x 3k) montre une morphologie rugueuse recouvrant tout le substrat de verre, homogène et sans fissure pour les deux échantillons CT:B01 et CT:B01S. La Figure IV.19 (c, d) à plus grand grossissement (x 30k) montre que le CT:B01S a une taille de grains plus importante et sans vides entre eux, par rapport au CT:B01.

Les observations des images SEM confirment que le traitement thermique sous sulfure augmente la taille des grains et la morphologie devient plus compacte.

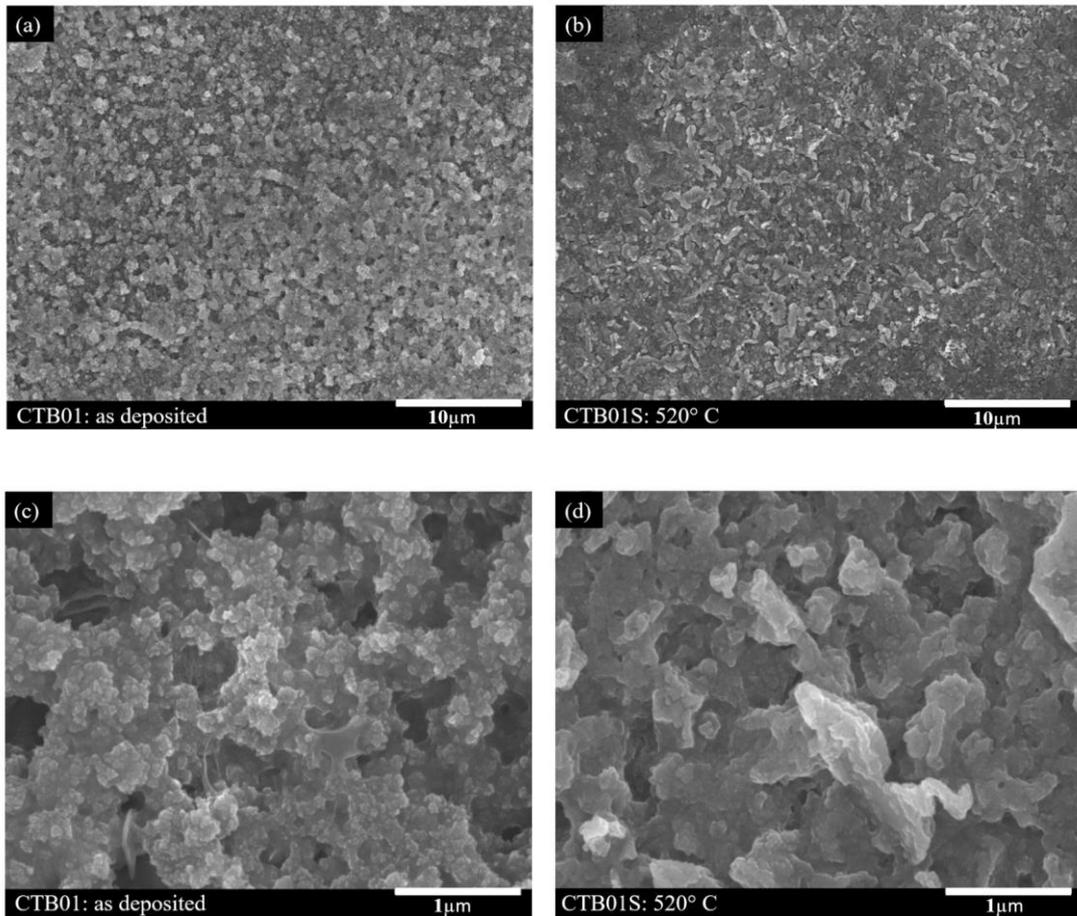


Figure IV.19 : Images SEM des couches minces du CZTS. (a-c) avant traitement thermique CTB01, (b-d) après traitement thermique de l'échantillon CT :B01S.

IV.3.2.4 Mesures optiques

La Figure IV.20.a présente le spectre de transmission des échantillons CZTS avant (CTB01) et après (CTB01S) le traitement thermique de sulfuration.

La courbe indique que les deux couches ont une faible transmittance dans la gamme 200-1100 nm, ce qui signifie une absorption élevée des photons par les couches de CZTS. En outre, sur la zone de 300 à 400 nm et de 800 à 1100 nm, la transmittance du CT:B01S est supérieure à celle du CT:B01. Cependant, au-dessus de 450-800 nm, la transmission diminue pour l'échantillon CT:B01S après traitement thermique.

La Figure IV.20 (b-e) montre les bandes interdites et le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les deux échantillons CT:B01 et CT:B01S.

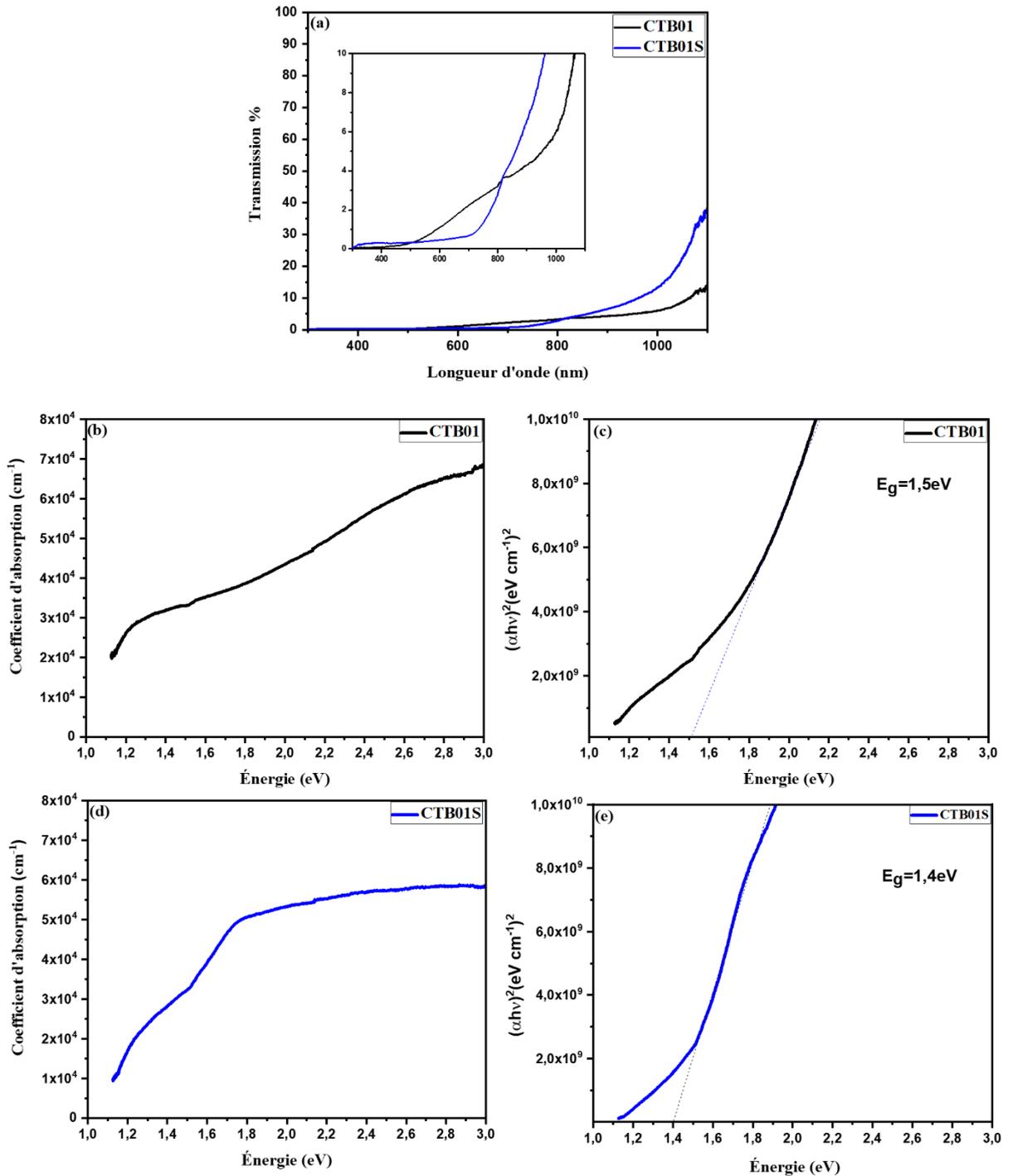


Figure IV.20 : (a) Transmittance des couches minces CZTS ; Coefficient d'absorption des couches minces CZTS en fonction de l'énergie (b) échantillon avant traitement thermique CTB01 (c) échantillon après traitement thermique CT:B01S ; Bande interdite des couches minces CZTS (d) CT:B01 (e) CT:B01S

La bande interdite du CT:B01 est d'environ 1,5 eV et le coefficient d'absorption est estimé à $3,3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 1,5 eV et à $5,8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 3 eV. La bande interdite du CT:B01S diminue après le traitement thermique pour atteindre 1,4 eV, le coefficient d'absorption à cette valeur a été

estimé à $2,8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ et $5,6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 3 eV. On observe une deuxième transition optique en dessous de bande interdite pour les deux échantillons, qui peut être due à des états de queue [114,115].

Ainsi, le coefficient d'absorption de 10^4 cm^{-1} et la plage de bande interdite d'environ 1,4eV à 1,5 eV pour les couches CZTS traitées thermiquement font que ces films peuvent être incorporés comme couche absorbante pour les cellules solaires à couches minces. Ces résultats correspondent à plusieurs études théoriques et expérimentales sur CZTS [116–118].

IV.3.3 Conclusion

Cette partie a étudié la fabrication et la caractérisation de couches minces de CZTS produites par un procédé chimique en solution, déposées par spin coating et traitées thermiquement sous soufre afin de compenser la perte de soufre et d'éviter la décomposition de phases.

Les résultats de la caractérisation montrent que les couches minces de CZTS déposées par spin coating et sulfurées à 520 °C avec du soufre solide sous flux d'azote, sont de structure kesterite pure de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Les résultats XPS montrent que les couches possèdent un degré d'oxydation correct Cu^+ , Zn^{2+} , Sn^{4+} et S^{2-} . La bande interdite optique de 1,4 eV et le coefficient d'absorption supérieur à 10^4 cm^{-1} semblent idéaux pour servir comme couche absorbante dans les cellules solaires.

IV.4 Conclusion

Ce chapitre a présenté deux méthodes de préparation des films minces de CZTS par voie liquide-vapeur et par voie liquide. Les résultats de ce chapitre ont révélé la formation d'une phase de kesterite pure avec des degrés d'oxydation appropriés par les deux méthodes de préparation. Les mesures optiques indiquent de bonnes propriétés optiques avec un intervalle de bande interdite de 1,5 eV et 1,4 eV et un coefficient d'absorption de plus de 10^4 cm^{-1} pour chacune des deux méthodes de préparation.

La méthode de dépôt retenue pour les prochains chapitres est la voie liquide. La prochaine étape de cette recherche consistera à fabriquer des hétérojonctions avec le CZTS comme couche absorbante et à étudier expérimentalement leurs propriétés électroniques. Par ailleurs, la microstructure et la chimie locale de l'absorbeur en volume sera étudiée.

Chapitre V. Analyse des interfaces dans les hétérojonctions à base de kesterite

Ce chapitre présente l'étude de l'alignement des bandes aux hétéro-interfaces CdS/CZTS et celle de la composition chimique et de la cristallographie du dispositif à hétérojonction près de ces interfaces. La première section présente l'estimation de l'alignement des bandes à l'hétéro-interface CdS/CZTS par des mesures XPS. La deuxième section présente l'étude de la morphologie, de la composition chimique et de la cristallographie en profondeur et près des interfaces de l'hétérojonction. Les méthodes d'analyses employées pour cette étude sont SEM, EDS, TEM, SEAD et HRTEM.

V.1 Introduction

La conception, la modification et l'analyse des interfaces dans les dispositifs semi-conducteurs constituent toujours un problème majeur. Dans les cellules solaires en kesterite, les principaux problèmes d'interface sont liés à l'interface avant (absorbeur/tampon) et à l'interface arrière (contact arrière/absorbeur).

Au niveau de l'interface avant, le CdS est généralement le matériau utilisé comme couche tampon pour former une hétérojonction avec l'absorbeur CZTS. Cependant, il existe des limitations majeures à cette interface nommée « hétéro-interface ». Comme détaillé dans le II.2.2, l'alignement des bandes à l'hétéro-interface CdS/CZTS n'est pas idéal. Selon la littérature disponible, il existe un offset de bande de conduction (CBO) défavorable à l'interface tampon/absorbeur, à l'origine d'un déficit de V_{oc} important dans les cellules solaires CZTS [10,37]. En général, les cellules solaires CZTS au sulfure pur forment une hétérojonction de type II à l'interface tampon/absorbeur, ce qui entraîne un CBO négatif (cliff-like CBO). En général, l'alignement de bande idéal pour les cellules solaires à hétérojonction est de type I, avec un CBO légèrement positif (Spike-like CBO) comme dans le cas des cellules solaires CIGS [34–37].

Jusqu'à présent, peu d'études expérimentales ont été menées sur cette interface. Pourtant il est indispensable d'analyser en détail la variation des propriétés électroniques à l'hétéro-interface CZTS-CdS afin d'améliorer les performances des cellules solaires CZTS. Récemment, C. Yan et al. (2018) ont rapporté que le recuit rapide de l'hétérojonction CdS /CZTS améliore la séparation des charges à l'hétéro-interface et le CBO devient plus favorable mais il entraîne toujours un

CBO négatif (cliff-like CBO). Les auteurs ont atteint le record mondial de kesterite sulfurée pure en se basant sur cette stratégie [13].

Plusieurs auteurs ont rapporté l'utilisation de l' XPS pour déterminer l'offset de bande de valence (VBO) et l'alignement de la bande dans les cellules solaires à kesterite [39,44,119,120]. Tous les auteurs ont utilisé des méthodes indirectes basées sur la position du niveau de cœur pour estimer la position de la bande de valence à l'interface [121,122]. Seuls A. Santoni et al. (2011) ont enregistré la mesure du VBO par méthode directe à partir du décalage des spectres de bandes de valence pendant le processus de gravure [44]. Cependant, les auteurs n'ont pas déduit la position de la bande de valence à l'interface.

Dans la première partie de ce chapitre, l'alignement de bande à l'hétéro-interface CdS/CZTS est abordé en mesurant directement le VBO à l'hétéro-interface.

Au niveau de l'interface arrière, le Mo est généralement le matériau utilisé comme contact arrière dans les cellules solaires Kesterite. Le problème de l'interface arrière est dû à la réaction qui se produit entre le Mo et le CZTS pendant la sulfuration. Cette réaction entraîne la formation d'une couche intermédiaire de MoS₂. Cette couche intermédiaire de MoS₂ favorise la décomposition de la phase CZTS, facilite la recombinaison électron-trou à l'interface arrière et peut agir comme une barrière qui bloque la collection des trous par le contact arrière.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, un prototype d'hétérojonction basé sur un contact arrière hybride à base de FTO et d'une fine couche de Mo est proposé pour surmonter les problèmes d'interface arrière.

V.2 Estimation de l'alignement des bandes à l'hétéro-interface CdS/CZTS

Dans cette partie, l'alignement de la bande l'hétéro-interface CdS/CZTS est déterminé par des mesures directes de spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS). L'offset de bande de valence (VBO) est obtenu directement en déterminant les positions de la bande de valence à l'hétéro-interface. La valeur de l'offset de bande de conduction (CBO) a été estimée sur la base des mesures de la bande interdite par la spectroscopie UV/Visible et des mesures du VBO.

V.2.1 Section expérimentale

V.2.1.1 Fabrication de l'hétérojonction

Le prototype d'hétérojonction CdS-CZTS (HJ :19-02S) a été fabriqué suivant le protocole décrit sur la Figure V.1.

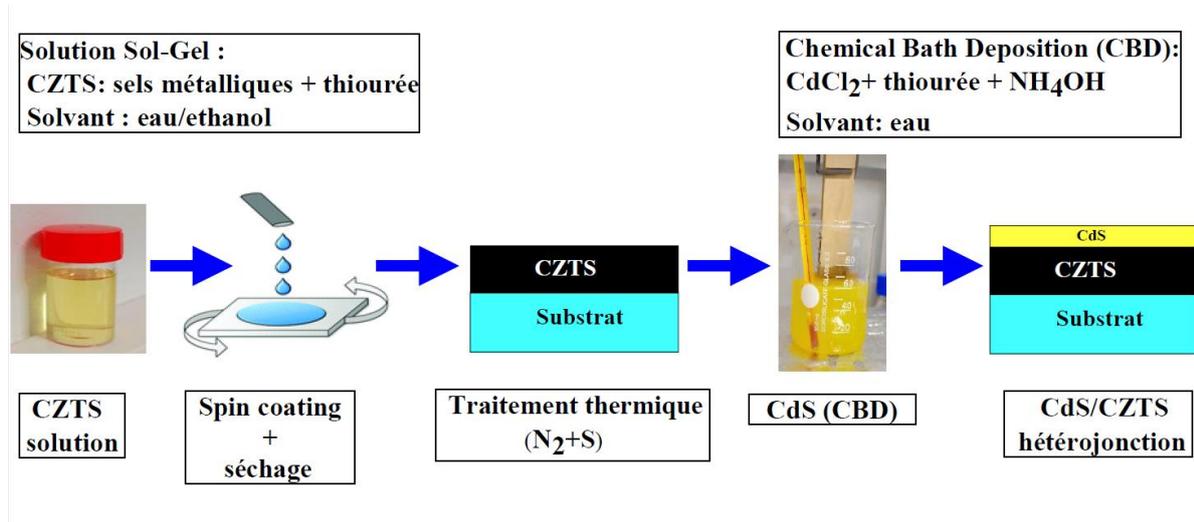


Figure V.1 : Schéma du procédé de fabrication de l'hétérojonction CdS/CZTS.

La couche absorbante de CZTS (5 dépôts) a été déposée par spin coating à partir d'une solution Sol-Gel, suivie d'une sulfuration à $520^\circ C$. Pour plus d'informations sur le procédé de dépôt et la préparation de la solution de CZTS, voir le chapitre IV.3 (voie liquide).

Une fois la couche absorbante de CZTS déposée, l'hétérojonction a été réalisée en déposant une nanocouche tampon de sulfure de cadmium CdS sur CZTS par dépôt en bain chimique (CBD). Le bain chimique était composé d'eau déionisée H_2O , de $CdCl_2$ 0,1 M (5 ml), de thiourée 0,1 M (20 ml) et de NH_4OH 6,5 M. Le temps de croissance du CdS était de 15 min à $70^\circ C$ et le pH du bain chimique pendant la réaction était d'environ 10.

Finalement, l'hétérojonction a été recuite sous atmosphère d'azote à $270^\circ C$ pendant 10 min afin de diffuser le cadmium dans la région supérieure de CZTS .

V.2.1.2 Caractérisation

La caractérisation de l'alignement des bandes à l'hétéro-interface CdS-CZTS a été estimée en couplant les résultats de deux méthodes d'analyse : la spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS) et la spectroscopie UV/Vis. Un appareil XPS de marque Versaprobe 5000 a été

utilisé pour déterminer l'offset de bande de valence (VBO) en utilisant des rayons X Al $K\alpha 1$ monochromatiques (énergie de 1486,6 eV, puissance de 50W).

L'échantillon a été progressivement gravé par pulvérisation d'ions Ar^+ à faible énergie (500 eV) (Figure V.2). Les spectres de photoémission près du niveau de fermi (énergie de liaison nulle) et les données VB ont été recueillies après chaque 60 secondes de temps de gravure. Les positions VB ont été mesurées par extrapolation de la partie linéaire à partir des spectres de photoémission près du niveau de fermi. L'énergie des bandes interdites a été déterminée par des mesures de spectrophotométrie dans l'ultraviolet visible (appareil Thermo Spectronic Helios Gamma) en mode de transmission sur des matériaux purs entre 200 nm et 1100 nm. Le calcul des bandes interdites a été effectué à partir du tracé Tauc, comme décrit dans le chapitre III.

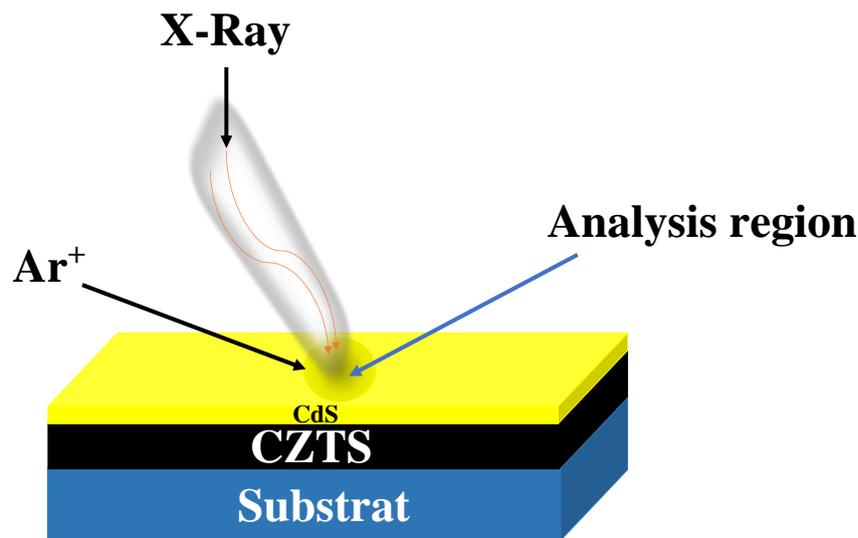


Figure V.2 : Pulvérisation progressive par les ions argon à travers l'hétérojonction CdS-CZTS.

V.2.2 Résultats et discussion

L'objectif de cette partie est d'estimer l'alignement de bande à l'hétérojonction CdS/CZTS en se basant sur la mesure directe de VBO. La position maximale de la bande de valence (VBM) des deux semi-conducteurs a été calculée avec la méthode directe en déduisant la position de VB pour chaque semi-conducteur loin de l'interface et à l'interface vis-à-vis du niveau de fermi. L'énergie de liaison en dessous du niveau de fermi était supposée négative [13,39], et l'interface

représentait le moment où les autres éléments du second semi-conducteur (CZTS) ont commencé à apparaître dans le spectre d'analyse chimique XPS. En outre, lorsque l'intensité spectrale entre -1 et -2 eV, dans les spectres de VB à haute résolution commençait à augmenter en fonction du temps de gravure, cela signifiait le début de la détection de CZTS. Cette augmentation était due à l'apparition de l'état Cu3d [44]. La valeur de VBO correspond aux différences entre les positions des VB des deux semiconducteurs mesurés à l'interface.

Le CdS pur a été défini avec un temps de gravure compris entre 60 et 120 s, et le CZTS pur avec un temps de gravure de 3300 s. La zone d'interface présentée correspond à un temps de gravure compris entre 180 et 420 s lorsque les éléments du CZTS commencent à apparaître dans le spectre d'analyse chimique XPS (Figure V.3) et que l'intensité spectrale de la bande de valence commence à augmenter.

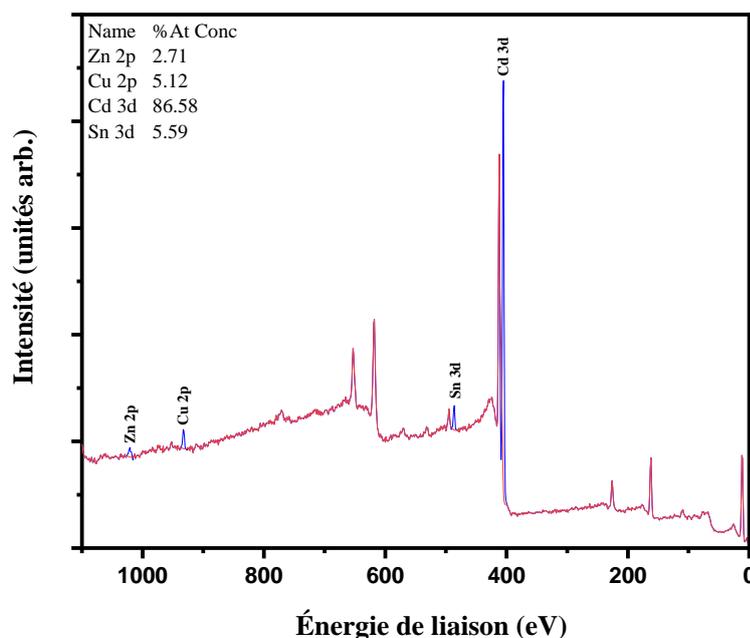


Figure V.3 : Spectre d'analyse chimique XPS après 180 secondes de pulvérisation..

Sur la base du spectre d'analyse chimique XPS (Figure V.3), l'apparition de certains éléments de la couche CZTS a été observée après 180 secondes de pulvérisation d'argon. Le cadmium a été observé à l'interface après une pulvérisation d'une durée plus longue que 420 secondes. Cette diffusion progressive était due au traitement thermique rapide de l'hétérojonction après le dépôt de CdS et/ou à l'effet de la pulvérisation de la couche de CdS à travers le CZTS. Ce type d'inter-diffusion a un effet positif sur le dispositif car il rend l'interface adhérente (sans

vide), ce qui facilite la jonction entre les deux semi-conducteurs à l'hétéro-interface CdS(n)/CZTS(p). De plus, certains articles indiquent que cette inter-diffusion pourrait favoriser la croissance de l'épitaxie de CdS sur CZTS et passiver certains défauts interfaciaux [123].

Un spectre haute résolution entre 0 et -8 eV a été analysé pour déterminer la position de VB. Les analyses de l'hétérojonction ont commencé depuis la couche supérieure CdS(n) jusqu'à la couche inférieure de CZTS(n). Une pulvérisation d'argon à faible énergie a été employée afin de passer à travers l'hétéro-interface.

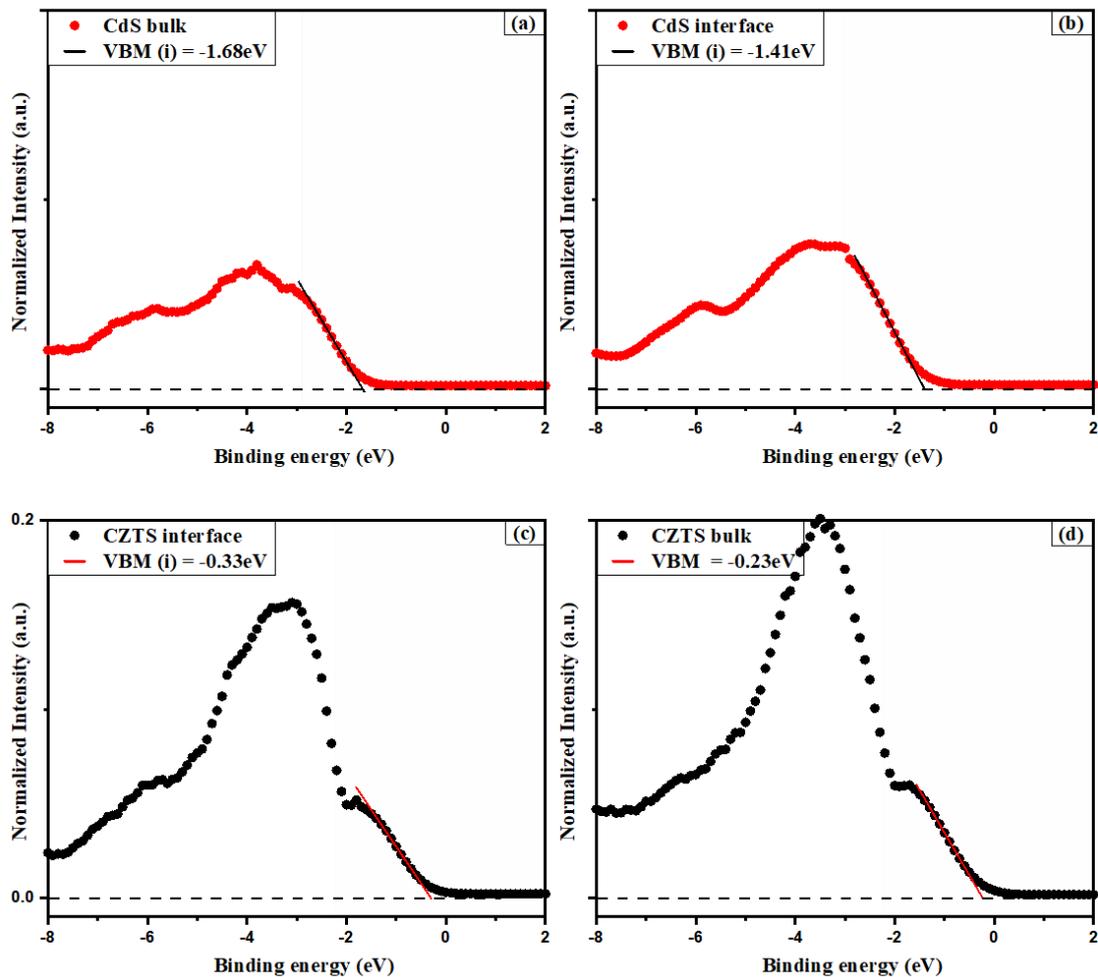


Figure V.4 Spectres de la bande de valence haute résolution obtenus par XPS en profondeur et à l'interface (a-b) CdS, (c-d) CZTS..

Sur la base des spectres haute résolution du CdS (Figure V.4a,b), les positions du VBM représentent la partie linéaire après la décroissance des spectres des VB entre -3 et -0,5 eV. Ainsi, les positions du VBM de CdS par rapport au niveau de fermi sont égales à -1,68 eV pour le CdS pur et à -1,41 eV à l'interface.

La Figure V.4c-d montre la position du VBM en profondeur et à l'interface pour le CZTS. La décroissance après le pic a deux parties linéaires : la première -3,0~-1,7 et la deuxième -1,7~-0,5. En général, on considère l'ajustement linéaire pour la deuxième pente qui est plus proche du niveau de fermi car cette partie a plus d'informations pour la surface.

Sur la base de l'ajustement linéaire, le VBM de CZTS obtenu est de -0,23 eV dans la masse et de -0,33 eV à l'interface. Ces valeurs indiquent que dans CZTS pur (loin de l'interface), le niveau de fermi est très proche du maximum de la bande de valence, ce qui pourrait être dû au niveau de dopage élevé. Cependant, à l'interface, le résultat est inverse, en raison de la diffusion du cadmium à l'interface qui peut diminuer le niveau de dopage [120].

Selon les mesures de la bande de valence, l'offset de bande de valence VBO peut être estimé et défini par la différence entre les bandes de valence de deux semi-conducteurs à l'interface, en utilisant l'équation suivante :

$$VBO = VB_{tampon}^{(i)} - VB_{absorbeur}^{(i)} \quad (V.1)$$

où, $VB_{tampon}^{(i)}$ est la position du VB de la couche tampon à l'interface et $VB_{absorbeur}^{(i)}$ est la position de VB de la couche absorbante également à l'interface.

L'offset de bande de valence à l'hétéro-interface CdS-CZTS est d'environ -1,08 eV.

L'offset de bande de conduction (CBO) a été déterminé à partir des mesures du VBO par XPS et de la bande interdite réelle des deux semi-conducteurs mesurés par spectrophotomètre UV/Visible sur des échantillons purs de CZTS et CdS déposés sur des substrats en verre. Sur la base des résultats obtenus par transmission UV /visible, la valeur des gaps E_g peut être obtenue en utilisant la relation $Tauc$ (voir chapitre III) [8,73].

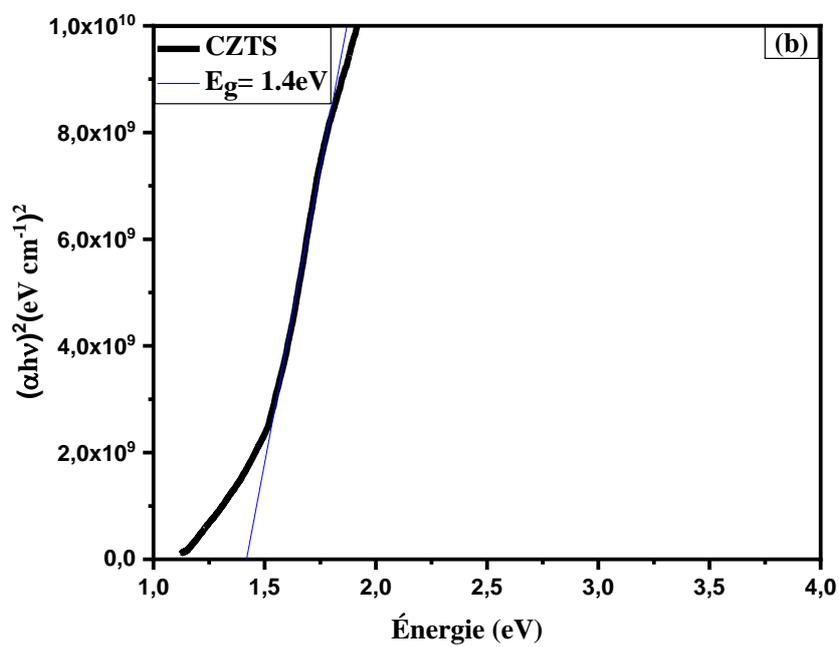
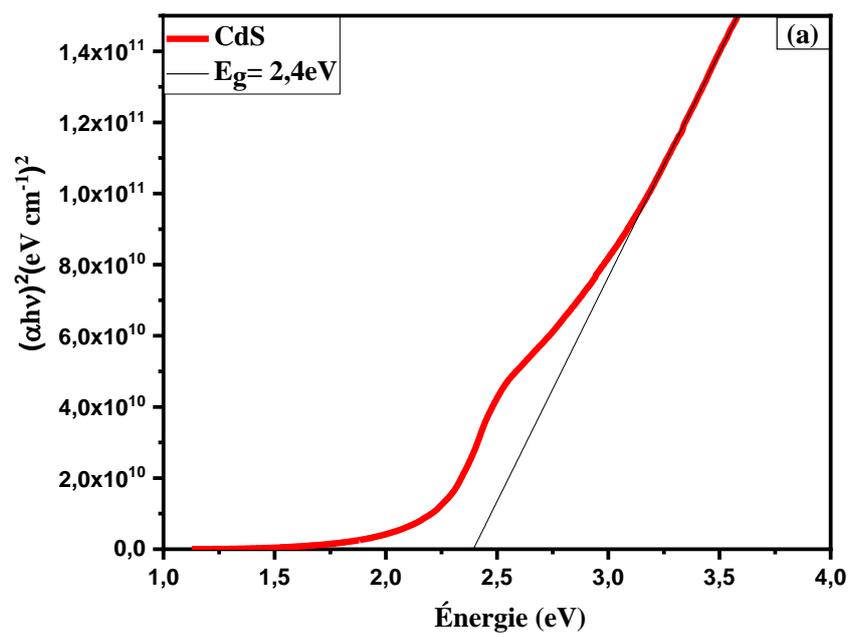


Figure V.5 : La bande interdite optique obtenue à partir de mesures dans l'UV/Visible
 (a) CZTS, (b) CdS.

En outre, le gap des deux semi-conducteurs peut être déduit en appliquant l'exploitation de la partie linéaire de la courbe (Figure V.5) sur l'axe des x qui représente l'énergie à $y=0$. Les valeurs de bande interdite optique d'environ 1,4 eV pour CZTS et 2,4 eV pour CdS obtenues sont en bon accord avec d'autres travaux expérimentaux rapportés dans la littérature et proches des valeurs théoriques de ces semi-conducteurs.

Pour les estimations CBO à l'hétérojonction, la valeur du VBO a été estimée à partir des mesures VBM et de la différence des gaps des deux semi-conducteurs, comme indiqué par l'équation (V.2) :

$$CBO = (E_g^{tampon} - E_g^{absorbeur}) + VBO \quad (V.2)$$

où, E_g^{tampon} le gap de la couche tampon et $E_g^{absorbeur}$ est le gap de la couche absorbante.

L'offset de bande de conduction à l'hétérointerface CdS-CZTS est d'environ 0,08 eV. A noter que les gaps optiques de CdS et CZTS sont considérés invariants à l'interface malgré la diffusion des autres éléments. De même, la présence de fluctuations optiques dans le CdS et le CZTS n'a pas été prise en compte.

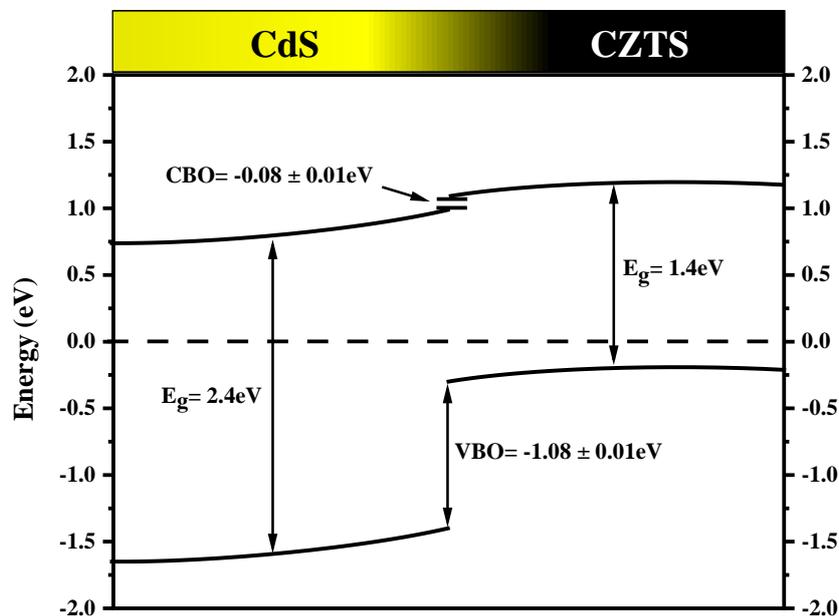


Figure V.6 : L'alignement des bandes de l'hétérojonction CdS/CZTS obtenu par des mesures UV/Visible et XPS.

L'alignement de bande à l'hétéro-interface CdS-CZTS a été déduit des résultats précédents.

La Figure V.6 représente l'alignement de bande de l'hétérojonction CdS-CZTS. Le CBO peut être estimé à environ $-0,08$ eV, ce qui forme un CBO négatif (Cliff-like CBO) ou même proche. Ces résultats sont proches de la valeur obtenue par C. Yan et al. (2018) ($-0,04$ eV) après traitement thermique de l'hétérojonction dans le dispositif champion de la cellule solaire à kesterite avec sulfure pure. Les résultats valident donc leurs hypothèses : le traitement thermique rend l'alignement de bande plus favorable avec un CBO légèrement négatif [13].

V.2.3 Conclusion

Cette section a étudié la mesure directe de l'offset de bande de valence et l'estimation de l'alignement de bande à l'hétéro-interface CdS/CZTS en utilisant la spectroscopie XPS et UV/Visible. La position de la bande de valence dans les matériaux en profondeur et à l'interface a été mesurée. Les résultats indiquent un bon alignement de bande par traitement thermique de l'hétérojonction, ce qui indique un petit cliff-like CBO. Par conséquent, il peut faciliter la séparation des charges et améliorer l'efficacité des dispositifs à base de kesterite avec sulfure pure. Pour les travaux futurs, l'étude des variations de la bande interdite avec l'inter-diffusion chimique près de l'interface pourrait donner une idée plus précise de l'ingénierie de l'hétérojonction dans les dispositifs à kesterite. En fait, une petite modification de la valeur de la bande interdite de CdS et/ou CZTS peut influencer la valeur réelle de CBO à l'hétéro-interface et le type d'hétérojonction.

V.3 Analyse chimique et microstructurale des interfaces

Cette section présente une analyse détaillée d'un dispositif à hétérojonction déposé sur un nouveau type de contact arrière hybride à base de FTO/Mo. Le contact arrière hybride à base de FTO/Mo est utilisé comme preuve de concept afin de développer un contact arrière innovant pour les cellules solaires en kesterite. Une combinaison de microscopie électronique avancée et d'analyse chimique locale est réalisée afin d'obtenir une idée sur les défauts en profondeur, la composition chimique à l'échelle nanométrique ainsi que la cristallographie locale de l'absorbeur en profondeur et aux interfaces locales.

V.3.1 Section expérimentale

V.3.1.1 Fabrication de l'hétérojonction

Tous les paramètres sont réalisés de la même manière que pour l'échantillon de la partie de chapitre V.2 (la préparation se fait en parallèle). Cependant, ici l'échantillon est préparé sur un substrat hybride verre/FTO/Mo. Dans le chapitre V.2, l'échantillon est réalisé sur un substrat en verre.

Les substrats en verre recouverts de FTO (oxyde d'étain dopé au fluor, $\text{SnO}_2:\text{F}$) ont été fournis par la société SOLEM. La couche de Mo est déposée sur FTO par évaporation e-beam (Plassys MEB400) afin de former un contact arrière hybride de configuration Verre/FTO/Mo. L'épaisseur finale de la couche de Mo était d'environ 100 nm.

La couche absorbante de CZTS, la couche tampon de CdS et le recuit de l'hétérojonction ont tous été préparés comme décrit dans le chapitre V.2 et présentés dans la Figure V.1.

V.3.1.2 Préparation de la coupe transversale et préparation pour les analyses par TEM

La préparation de l'échantillon pour l'analyse TEM se fait en plusieurs étapes présentées dans la Figure V.7 et détaillée ci-dessous.

Des bandes de l'hétérojonction ont été découpées avec la scie à diamant. Puis, ces bandes ont été collées face à face avec de la colle époxy et l'ensemble a été inséré dans un petit tube d'environ 3 mm de diamètre, recouvert de colle époxy.

Le tube est ensuite découpé en disques, qui sont polis des deux côtés jusqu'à une épaisseur d'environ 100 μm . Puis, un outil de fraisage de trous a été utilisé pour faire un creusement circulaire dans l'échantillon, afin que l'épaisseur minimale résultante de l'échantillon soit d'environ 20-30 μm .

Enfin, une gravure aux ions Ar à des angles assez faibles ($4-6^\circ$) est effectuée jusqu'à la formation d'un trou, de préférence à l'interface entre les deux bandes de l'hétérojonction.

Note : Certaines étapes détaillées ont été tirées du livre d'Abou-Ras et al [71].

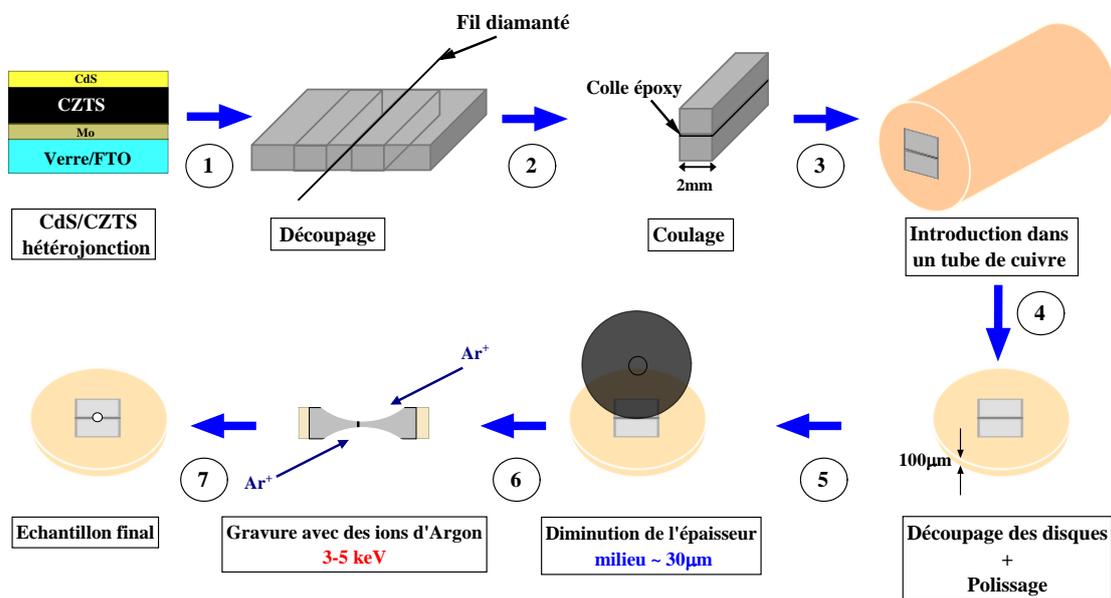


Figure V.7 :Schéma du procédé de préparation de l'échantillon pour les analyses par TEM.

V.3.1.3 Caractérisation

Les caractérisations par microscopie électronique à transmission (TEM) ont été réalisées avec un microscope JEOL JEM-2100F.

La microscopie conventionnelle à haute résolution (HRTEM), la Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et la Diffraction d'électrons sur zone sélectionnée (SAED) ont été utilisées pour étudier la morphologie locale, la composition chimique et la cristallographie de l'absorbeur CZTS et de ses interfaces avant et arrière.

V.3.2 Résultats et discussion

SEM-STEM-EDS

La morphologie globale de l'hétérojonction présente dans cette section a été étudiée par microscopie électronique à balayage (SEM) et par microscopie électronique à transmission à balayage (STEM) en section transversale et microscope électronique à transmission TEM.

La Figure V.8 montre l'image de la section transversale du SEM de l'échantillon d'hétérojonction.

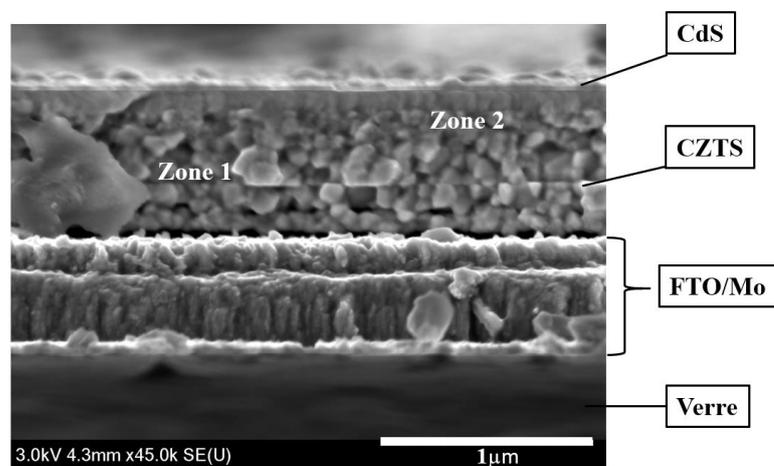


Figure V.8 Image SEM de section transversale de l'hétérojonction.

L'analyse SEM a été réalisée avec une basse tension de 3kV afin d'avoir une idée sur la morphologie de l'empilement des couches. Dans ce travail, une nouvelle conception de contact arrière a été utilisée pour fabriquer l'hétérojonction en employant FTO/Mo en tant que contact arrière. Ce nouveau design permet de réduire l'épaisseur de la couche interfaciale critique MoS_2 pendant le traitement thermique de la couche absorbante. En fait, une couche relativement épaisse de MoS_2 forme une barrière de type Schottky et favorise la décomposition de la couche absorbante dans les cellules solaires CZTS [37,124]. Selon l'image SEM, on peut observer les couches de contact arrière FTO/Mo, la couche absorbante CZTS et la couche tampon CdS. Du côté de la couche absorbante, nous remarquons l'existence de deux morphologies différentes en profondeur (Zone1) et près de l'hétéro-interface CdS-CZTS : (Zone2) l'une avec de larges grains dans CZTS en profondeur et loin de l'interface et l'autre avec des grains plus petits dans la région supérieure de CZTS. Cela peut être dû à la diffusion du Cd du CdS dans la région supérieure de la couche absorbante du CZTS pendant le traitement thermique de l'hétérojonction. Cette

observation SEM ne nous permet pas d'avoir une idée précise de la composition chimique locale avec le spectromètre à dispersion d'énergie (SDE) du SEM. En effet, les couches ne sont pas situées dans le plan d'observation et le SEM-EDS nécessiterait une accélération élevée d'environ 15kV.

Une étude par TEM a été réalisée afin d'avoir une idée de la composition chimique, de la diffusion des éléments, de la décomposition de la phase à l'interface et des joints de grains. La préparation de l'échantillon pour cette étude a été abordée dans la section expérimentale. La morphologie locale et la cristallographie ont été étudiées à l'aide de la microscopie conventionnelle à haute résolution (HRTEM) et de la diffraction électronique sur zone sélectionnée (SAED). La composition chimique a été étudiée en utilisant le mode STEM-EDS à l'échelle nanométrique.

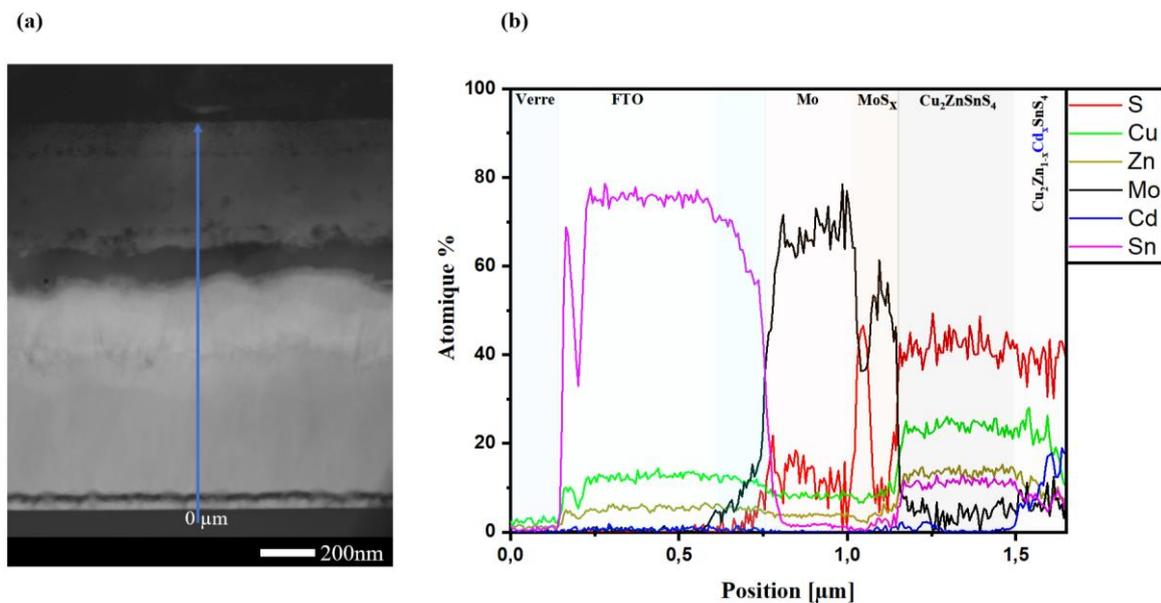


Figure V.9 : (a) Image de section transversale obtenue par STEM, (b) Analyse des compositions chimiques à l'échelle nanométrique en coupe transversale.

La Figure V.9 montre l'image en coupe transversale obtenue par analyse de la microscopie électronique à transmission à balayage STEM et l'analyse des compositions chimiques à l'échelle nanométrique en coupe transversale. La Figure V.9-a montre une image en coupe de notre échantillon. Si nous regardons le contraste de l'image, il est clair qu'il y a différentes couches. L'analyse chimique présentée dans la Figure V.9-b nous servira à identifier les différentes couches, la diffusion des éléments chimiques ainsi que les interfaces. En se basant sur la Figure

V.9 (a et b) et en partant de la couche inférieure vers la couche supérieure, les différentes grandes couches visibles sont le substrat, le contact arrière (FTO/Mo) et la couche absorbante CZTS. Cette dernière présente des morphologies différentes en profondeur et aux interfaces avant et arrière.

Toujours selon l'image et l'analyse chimique, la couche tampon de CdS n'est pas présente dans notre empilement de couches. En fait, dans notre hétérojonction, une fine couche de CdS est présente dans la région supérieure de l'échantillon.

Lors la préparation de l'échantillon pour l'observation par TEM, nous avons collé deux morceaux de l'échantillon (voir Figure V.7) face à face là où la couche de CdS est en contact avec la colle. Nous pensons que cette couche supérieure était mélangée avec la colle, ce qui fait que nous ne pouvons pas voir dans l'empilement des couches. Cependant, si nous regardons la région supérieure de l'absorbeur (Figure V.9-a), nous constatons une morphologie différente par rapport à la profondeur, d'après l'analyse chimique (Figure V.9-b), ceci est dû à la diffusion du Cd dans la région supérieure de l'absorbeur à partir de la couche de CdS durant le traitement thermique de l'hétérojonction. On remarque également quelques traces de Cd dans la région inférieure de la couche CZTS aux interfaces avec le contact arrière avec une morphologie aussi différente. En effet le Cd peut arriver jusqu'à cette région via les joints des grains de CZTS. Pour les couches de contact arrière (FTO/Mo) et ses interfaces, on observe quelques traces de Cu et de Zn le Mo et le FTO.

Il y a également une forte diffusion de sulfure dans la région supérieure du Mo, ce qui pourrait favoriser la formation d'une fine couche de MoS_x .

Une étude approfondie de la stabilité des structures, des défauts et de la variation de la bande interdite avec l'inter-diffusion chimique pourrait donner une idée plus précise de l'ingénierie de l'absorber, de l'hétérojonction et du contact arrière dans les cellules solaires à kesterite.

TEM-SAED

La morphologie locale et la cristallographie dans le volume et aux interfaces sont étudiées à l'aide de la microscopie conventionnelle à haute résolution (HRTEM) et de la diffraction électronique à zone sélectionnée (SAED).

La Figure V.10 présente l'analyse TEM de l'hétérojonction en section transversale.

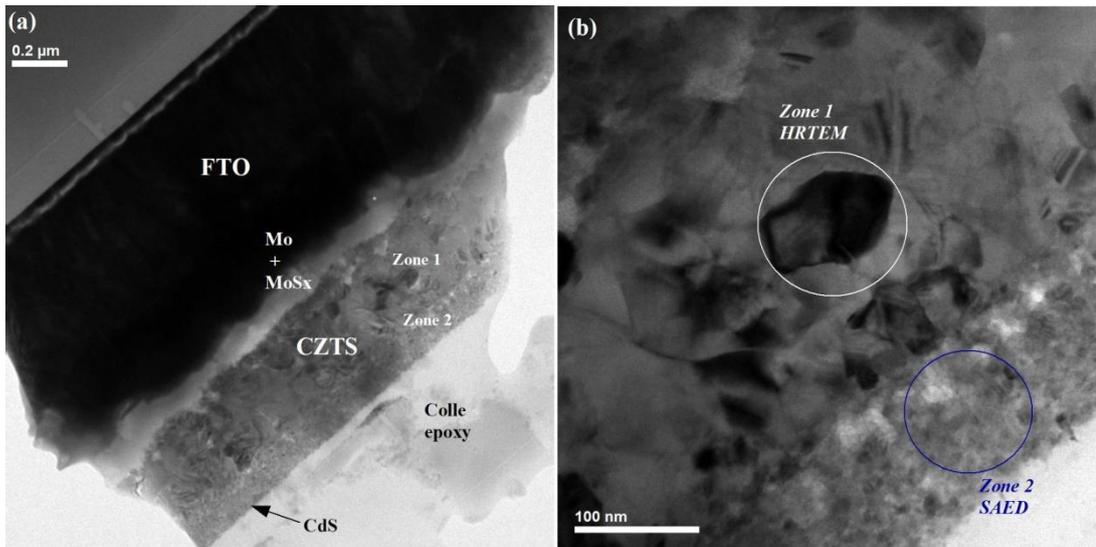


Figure V.10 : Images TEM en coupe transversale de l'hétérojonction.

Comme indiqué sur la Figure V.10-a , à faible grossissement (x 12k), les différentes couches décrites précédemment dans les images SEM et STEM sont clairement visibles ici avec une bonne résolution. Dans la Figure V.10-b à fort grossissement (x 50k), la présence d'une région de morphologie différente dans la partie supérieure proche de la couche tampon et de la partie absorbante en volume est plus claire. Ces 2 régions sont désignées zone 1 et 2 dans les analyses SEM et STEM précédentes. Dans la zone 1, il y a un contraste différent en volume. Ce contraste peut être dû à la présence de phases secondaires et/ou à la présence de joints de grains avec des orientations différentes. Dans la zone 2, la morphologie est totalement différente avec une taille de grain plus petite due à la diffusion du Cd dans la région supérieure de l'absorbeur. Il est important de comprendre si cette diffusion de Cd a une influence sur la structure cristalline de la partie supérieure de l'absorbeur ou non.

La Figure V.11.a montre la diffraction d'électrons de la zone sélectionnée (SEAD) dans la région supérieure de l'absorbeur.

D'après le calcul des distances inter-réticulaire (d_{hkl}), les plans représentés correspondent aux plans cristallographiques (112), (220) et (312). Ces plans représentent les plans principaux de la phase kesterite. Ce résultat confirme que la diffusion du Cd ne modifie pas la structure cristalline du CZTS.

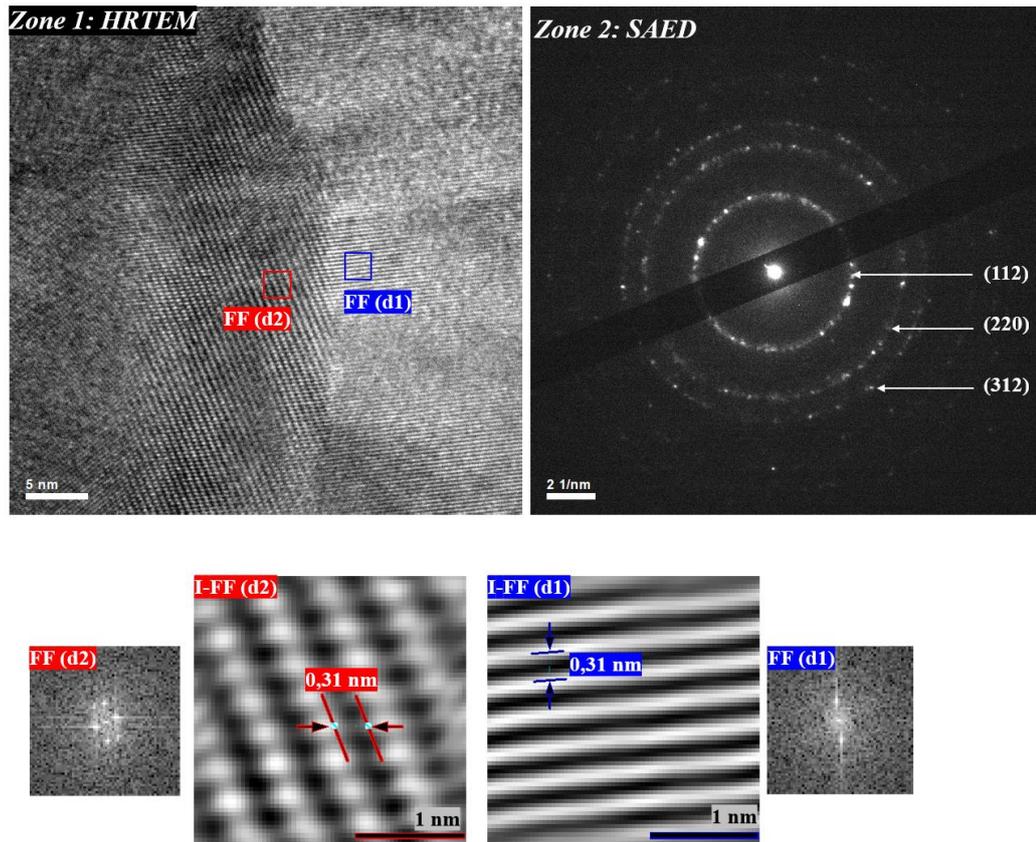


Figure V.11: Modèle SAED sélectionnée de la zone 2; image à haut résolution (HRTEM), Transformée de Fourier rapide (FFT) d'une image HRTEM dans la zone 1; Transformé de Fourier inverse (I-FFT).

La Figure V.11.b montre des images TEM à haute résolution avec un grossissement de (500 k) sur la partie où le contraste est différent dans la zone 1. La Transformée de Fourier a été employée pour vérifier si la région grise et la région noire correspondent à la même structure cristallographique. D'après l'analyse de Fourier inversée, ces plans présentent des distances hkl de 0,31 nm, ce qui correspond au plan (112) de la structure de la kesterite. Toutefois, on observe une orientation différente de ces plans, qui pourrait être due à des défauts d'empilement ce qui forme des joints de grains. Les joints de grains représentent l'une des raisons des pertes en V_{oc} et J_{sc} dans les cellules solaires en kesterite.

V.3.3 Conclusion

Dans cette section, la morphologie de l'hétérojonction, l'analyse chimique globale et la caractérisation cristallographique de l'absorbeur dans la région proche de l'interface CZTS/CdS ont été étudiées. A partir de l'analyse chimique de l'hétérojonction, une diffusion de cadmium du CdS vers la région supérieure de l'absorbeur a été observée. L'analyse SEAD a confirmé que cette diffusion ne modifiait pas la structure cristalline du CZTS. La transformation de Fourier inversée des images HRTEM montre que le matériau CZTS en profondeur a quelques joints de grains qui nécessitent une passivation. Ces joints de grains peuvent réduire les performances des cellules solaires. Ils doivent donc être passivés.

V.4 Conclusion

Ce chapitre présente la réalisation d'hétérojonctions par un procédé de solution chimique. L'hétérojonction présente un Cliff-like CBO d'environ $-0,08$ eV. Un dispositif avec un nouveau contact arrière hybride (FTO/Mo) a été réalisé comme prototype. Le nouveau contact arrière présente une bonne adhérence au niveau de l'interface arrière. Au niveau de l'interface avant, la diffusion de Cd dans la région supérieure de l'absorbeur montre que ce phénomène ne modifie pas la cristallographie de l'absorbeur CZTS. Cela peut être dû à la substitution partielle de Zn par Cd dans la région supérieure de CZTS.

Chapitre VI. Amélioration de l'ingénierie des hétéro-interfaces par substitution partielle du Zn dans CZTS

Ce chapitre présente la stratégie de substitution de cations par substitution partielle de Zn par Cd et Mn. En premier lieu, les effets de la substitution sur la morphologie, la structure cristalline, la largeur de gap et les positions des bandes de valence dans ces absorbeurs sont présentées. Ensuite, l'impact de la substitution partielle de cations sur l'alignement des bandes est étudié afin d'ajuster les propriétés de l'interface et de former un CBO favorable. Ceci, à notre connaissance, n'a jamais été rapporté auparavant.

VI.1 Introduction

Les cellules solaires à base de kesterite, comme nous l'avons déjà mentionné dans les chapitres précédents, souffrent toujours d'un faible rendement. Ce rendement est limitée par l'important déficit en V_{oc} ($E_g/q - V_{oc}$), qui peut être attribué à des défauts liés à l'absorbeur, à savoir les phases secondaires (Problématique traitée dans le chapitre IV, les défauts de l'anti-site, le désordre cationique, les queues de bande et les fluctuations électrostatiques [10,78,125,126]. Dans les absorbeurs à base de kesterite, les cations de cuivre (Cu^+) et de zinc (Zn^{2+}) ont un rayon ionique proche, ce qui conduit à un désordre partiel dans le plan Cu-Zn [15,127]. Cela entraîne des défauts d'anti-sites de Cu_{Zn} et Zn_{Cu} , lesquels semblent principalement responsables des fluctuations électrostatiques [29]. Outre les problèmes liés à l'absorbeur, il existe un grand déficit au niveau des interfaces électroniques des cellules solaires en kesterite. Les interfaces d'alignement des bandes posent des problèmes critiques pour les performances des cellules solaires, mais dans la communauté kesterite, les études expérimentales menées pour répondre à ce problème sont très limitées.

Selon la littérature disponible et le II.2.2, il existe un type de CBO défavorable à l'interface tampon/absorbeur, ce qui entraîne un grand V_{oc} déficit [34,128]. Les cellules solaires de CZTS forment une hétérojonction de type II à l'interface tampon/absorbeur, ce qui entraîne un CBO négatif (Cliff like CBO) [37]. En général, l'alignement de bande idéal pour les cellules solaires à hétérojonction est de type I, avec un CBO légèrement positif (spike-like CBO) [10]. Ainsi, les questions fondamentales liées à l'absorbeur et à l'hétérojonction doivent être étudiées de manière plus approfondie afin de développer davantage le potentiel de ces cellules solaires à base de kesterite.

Dans ce but, plusieurs travaux de recherche ont utilisé une nouvelle approche basée sur la substitution partielle et/ou complète de Cu et/ou Zn par des cations de plus grand rayon afin de minimiser/supprimer tout problème associé au désordre Cu-Zn. Certaines recherches ont rapporté que la substitution partielle de Cu par l'Ag et de Zn par le Cd peut améliorer plusieurs propriétés de l'absorbeur et du dispositif, à savoir l'amélioration de la taille des grains, la minimisation des défauts anti-sites et l'augmentation du rendement de conversion [60,120,129–131]. Jusqu'à présent, dans les CZTS, les effets de la substitution partielle des cations ont été étudiés sur les propriétés de l'absorbeur et l'efficacité des cellules solaires. Cependant, leur effet sur l'alignement des bandes n'a pas été abordé. Sur ce point-là, plusieurs chercheurs ont mentionné l'utilisation de nouvelles couches tampons à large bande interdite afin de résoudre les problèmes d'alignement de la bande. Des améliorations significatives du V_{oc} ont été obtenues en utilisant $Zn_{1-x}Sn_xO$ et $Cd_{1-x}Zn_xS$ comme couches tampons [48,50,132]. Cependant, le déficit de V_{oc} reste toujours trop important.

Dans le précédent chapitre V, nous avons constaté que les diffusions de Cd à partir de la couche tampon améliorent la bande de conduction en minimisant la valeur négative de CBO [47]. Cela peut être attribué à la substitution partielle du Zn par le Cd dans la région supérieure de l'absorbeur. Ces résultats nous amènent à utiliser cette stratégie de substitution partielle de Zn dans l'absorbeur en profondeur afin d'étudier leur effet sur les propriétés de l'absorbeur et plus particulièrement sur l'alignement de bande au niveau des hétérojonctions absorbeur-tampon.

VI.2 Section expérimentale

VI.2.1 Préparation des couches minces

VI.2.1.1 Absorbeurs

Des couches minces d'absorbeurs Cu_2ZnSnS_4 (pur), $Cu_2Zn_{1-x}Cd_xSnS_4$ (substitution Cd) et $Cu_2Zn_{1-x}Mn_xSnS_4$ (substitution Mn) ont été déposées par spin coating par procédé sol-gel. Ces échantillons d'absorbeurs sont appelés respectivement CZTS, CCZTS et CMZTS.

La solution de dépôt de CZTS est réalisée avec les précurseurs de sels métalliques suivants : l'acétate de cuivre monohydraté ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$), de l'acétate de zinc di-hydraté ($Zn(C_4H_6O_4) \cdot 2H_2O$) et chlorure d'étain di-hydraté ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) comme source des cations et la thiourée (H_2NCSNH_2) comme source d'anions. Le solvant utilisé dans ce procédé est 2-méthoxyéthanol. Le diéthanolamine (DEA) est utilisé comme agent complexant. Les

concentrations utilisées étaient respectivement de 0,46 M, 0,27 M, 0,25 M et 2 M. Trois gouttes de diéthanolamine ont été ajoutées à la solution pour la stabiliser (~1ml). Le rapport molaire des précurseurs a été maintenu comme suit : Cu/Zn=1,70, Zn/Sn=1,08 et S/cations=2. La solution a été agitée pendant 6 heures à 50 °C jusqu'à la formation d'une solution de couleur jaune foncé.

En vue de la substitution partielle du Zn par le Cd et le Mn, deux nouvelles solutions ont été préparées selon le protocole précédemment utilisé pour le CZTS. L'acétate de cadmium dihydraté ($\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a été utilisé comme source de Cd et le chlorure de manganèse tétra-hydraté ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) comme source de Mn. Les rapports Cd/(Cd+Zn) et Mn/(Mn+Zn) ont été fixés à 0,15 pour chacun. Des couches minces de CZTS, CCZTS et CMZTS ont été déposées sur des substrats en verre à partir de solutions sol-gel en utilisant la technique de spin coating à 4000 tours/minute pendant 30 secondes. Les échantillons ont ensuite été séchés dans un four chauffé à 250 °C pendant 3 minutes. Ce processus a été répété 5 fois pour obtenir des couches épaisses. Enfin, les échantillons ont été à nouveau traités thermiquement dans un four de sulfuration à 520 °C pendant 30 minutes où la vitesse de montée était de 10 °C/min. Ce procédé final a été réalisé en présence de poudre de soufre (1,2 g) sous flux de gaz d'azote.

VI.2.1.2 Hétérojonction

Les hétérojonctions ont été produites par le dépôt en bain chimique (CBD) de couches tampons de CdS sur des absorbeurs de CZTS, CCZTS et CMZTS. Les produits chimiques utilisés dans le bain de réaction étaient l'acétate de cadmium d'hydrate, la thiourée et l'ammoniac avec des concentrations de 0,03 M, 0,15 M et 1,2 M respectivement. Ces produits chimiques ont été mélangés dans de l'eau déionisée. Le processus de la CBD a duré 10 minutes à 70 °C, et le pH de la solution a été maintenu autour de 10. Après le dépôt de CdS, les échantillons à hétérojonction ont été séchés seulement par un flux de gaz d'azote sans aucun traitement thermique. Ces échantillons sont appelés respectivement CZTS/CdS, CCZTS/CdS et CMZTS/CdS.

VI.2.2 Caractérisation

La diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman ont été utilisées pour examiner la structure cristalline et les phases secondaires des CZTS, CCZTS et CMZTS. La spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS) a été utilisée pour étudier les environnements chimiques des éléments incorporés dans le CZTS, Cd et Mn ainsi que les positions des bandes de valence pour chaque échantillon (CZTS, CCZTS et CMZTS). La morphologie des structures

a été étudiée par microscopie électronique à balayage (SEM). Les mesures de transmission UV/Visible sont utilisées pour calculer les coefficients d'absorption et les largeurs de bandes optiques.

L'alignement des bandes au niveau des hétérojonctions a été estimé par XPS et UV visible comme décrit dans le chapitre V. La photoluminescence résolue en temps (TRPL) a été utilisée pour évaluer la recombinaison des porteurs aux hétérojonctions.

VI.3 Résultats et discussion

Ce chapitre aborde l'effet de la substitution partielle du zinc (Zn) par le cadmium (Cd) et le manganèse (Mn) sur les propriétés morphologiques, structurales, optiques et électroniques des couches minces. L'alignement des bandes et la recombinaison au niveau des hétérojonctions produites avec ces absorbeurs (CZTS, CCZTS et CMZTS) avec des couches tampons de CdS ont été étudiés.

VI.3.1 Caractérisation de la morphologie, de la structure et de l'environnement chimique

SEM

Une analyse SEM a été effectuée pour obtenir des informations sur l'effet de la substitution sur la morphologie de surface des absorbeurs.

La Figure VI.1 montre une vue plane des échantillons CZTS, CCZTS et CMZTS avec deux grossissements différents : faible et élevé. Les images à faible grossissement montrent clairement l'absence de fissures dans les couches pour tous les échantillons. À un grossissement plus élevé, on constate une diminution notable des vides dus à la substitution du Cd et du Mn et une amélioration de la taille des grains de surface pour les échantillons CCZTS et CMZTS. Comme les images en coupe transversale ne sont pas incluses dans cette étude, nous ne pouvons pas conclure si la taille des grains dans les absorbeurs en volume présente une amélioration similaire à celle de la taille des grains en surface ou non.

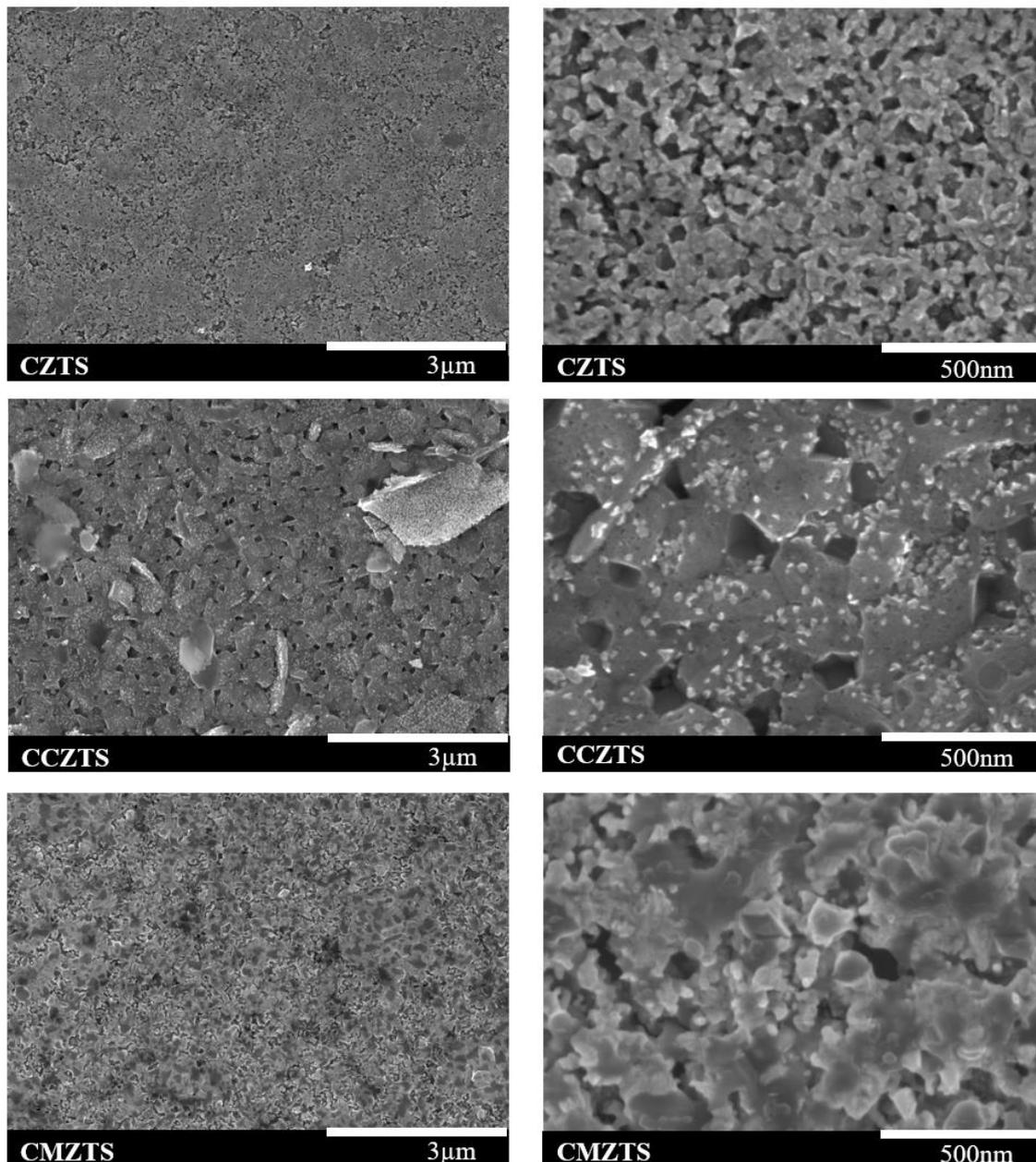


Figure VI.1 : Images SEM d'échantillons CZTS, CCZTS et CMZTS.

DRX

La Figure VI.2 montre le diffractogramme DRX des échantillons CZTS, CMZTS et CCZTS. Les pics principaux de diffraction communs des échantillons correspondent aux plans (112), (220) et (312). Les échantillons CZTS et CMZTS ne présentent pas de phase secondaire, alors que l'échantillon CCZTS présente une phase secondaire supplémentaire qui correspond au di-sulfure d'étain.

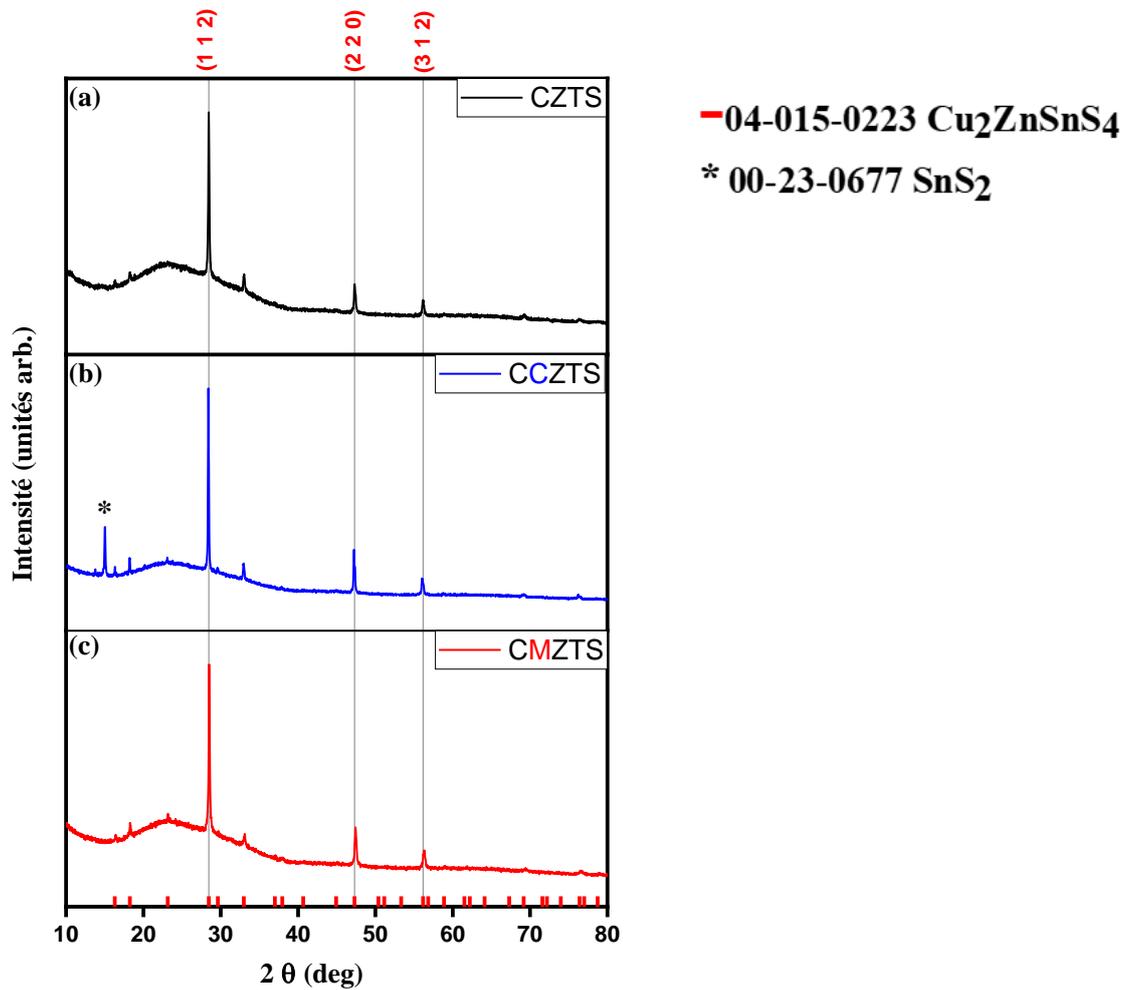


Figure VI.2 : Diffractogramme des rayons X des échantillons CZTS, CCZTS et CMZTS.

Raman

D'après l'analyse précédente par DRX et en utilisant uniquement ces données, il est difficile de distinguer les phases co-existantes dans le système kesterite. Par conséquent, la spectroscopie Raman a été utilisée afin de confirmer la pureté des phases des couches minces produites. Les spectres Raman pour le CZTS, le CCZTS et le CMZTS sous excitation par un laser de 784 nm sont présentés dans la Figure VI.3.

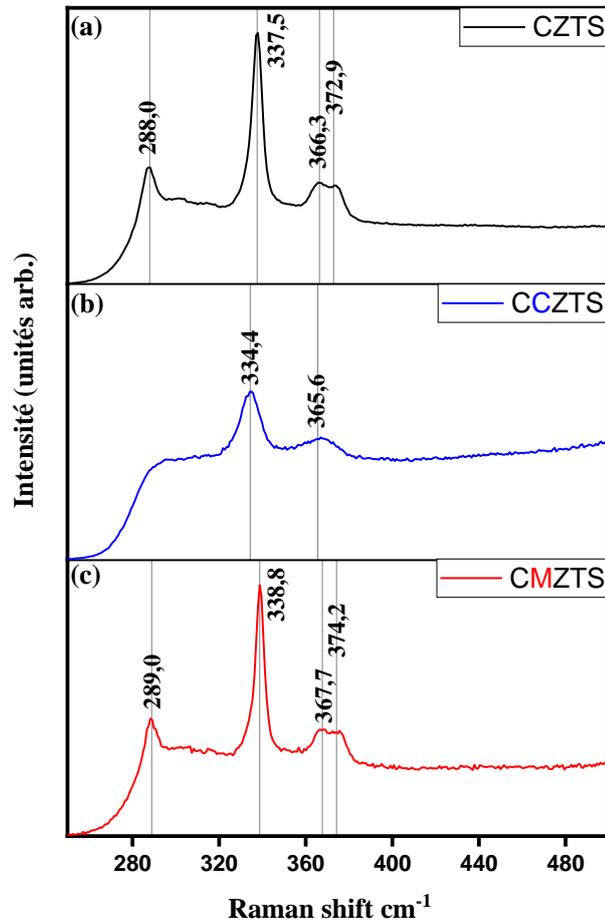


Figure VI.3 : Spectres Raman pour les échantillons CZTS, CCZTS et CMZTS.

La Figure VI.3.a montre le spectre Raman de l'échantillon CZTS. L'apparition des pics de forte intensité à environ $288,0 \text{ cm}^{-1}$ et $337,5 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux deux modes A de la structure de kesterite, tandis que les pics moins intenses à $366,3 \text{ cm}^{-1}$ et 373 cm^{-1} correspondent aux modes E(LO) et B(LO) [8,100–102].

La Figure VI.3.b montre les spectres Raman de l'échantillon du CCZTS. Deux pics sont observés, l'un le plus intense à $334,4 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond au mode A et l'autre à $365,6 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond au mode E(LO) [133]. Cependant, le second mode A de forte intensité n'apparaît pas à proximité de 287 cm^{-1} . L'absence de ce pic peut être due au réarrangement des cations qui peut se traduire par une nouvelle symétrie de la structure cristalline. Dimitrievska et al ont rapporté que la présence d'un pic près de 334 cm^{-1} pourrait être due à la présence de la phase kesterite avec une symétrie $P\bar{4}2c$ [133]. Cette symétrie diffère de celle de la phase kesterite avec une symétrie I-4 dans l'arrangement des cations.

La Figure VI.3.c montre les spectres Raman de l'échantillon du CMZTS. Comme pour l'échantillon CZTS, ce spectre est caractérisé par les deux modes A correspondant aux pics intenses à $289,0 \text{ cm}^{-1}$ et $338,8 \text{ cm}^{-1}$ et les modes E(LO) et B(LO) à $367,7 \text{ cm}^{-1}$ et $374,2 \text{ cm}^{-1}$, respectivement [134]. Ce qui confirme la présence d'une phase kesterite.

Aucun des échantillons ne présente de pic correspondant à ZnS (à 348 cm^{-1}), Cu_{2-x}S (à 476 cm^{-1}), SnS_2 (à 315 cm^{-1}) et Cu_2SnS_3 (à 352 cm^{-1}) [103–108], ce qui confirme qu'il n'y a pas de phases secondaires en rapport avec ces matériaux associés à la phase kesterite.

XPS

Afin de vérifier les états d'oxydation présents dans les échantillons CCZTS et CMZTS, des spectres XPS de niveau du cœur pour les cations Cd et Mn ont été réalisés.

La Figure VI.4.a présente les spectres XPS à haute résolution du niveau de cœur pour le $\text{Cd}3d_{3/2}$ dans l'échantillon CCZTS. L'énergie de liaison à environ $405,04 \text{ eV}$ correspond au cation Cd^{2+} , ce qui confirme que le Cd possède le même degré d'oxydation que le Zn^{2+} qui est partiellement substitué.

La Figure VI.4.b présente les spectres à haute résolution du niveau de cœur pour $\text{Mn}2p_{3/2}$ de l'échantillon CMZTS. On observe deux pics, l'un de forte intensité et l'autre de faible intensité. Le pic dominant de plus grande intensité, situé à environ $641,70 \text{ eV}$, correspond au Mn^{2+} . Le pic minoritaire d'intensité plus faible, situé à environ $645,81 \text{ eV}$, correspond à Mn^+ . Cela montre que la plus grande proportion de Mn se présente sous forme de Mn^{2+} avec la présence de quelques traces de Mn^+ . Le Mn^+ peut remplacer le Cu^+ dans la structure de CZTS. Ainsi, la plus grande partie du Mn présente le même degré d'oxydation que le Zn^{2+} qui est partiellement substitué.

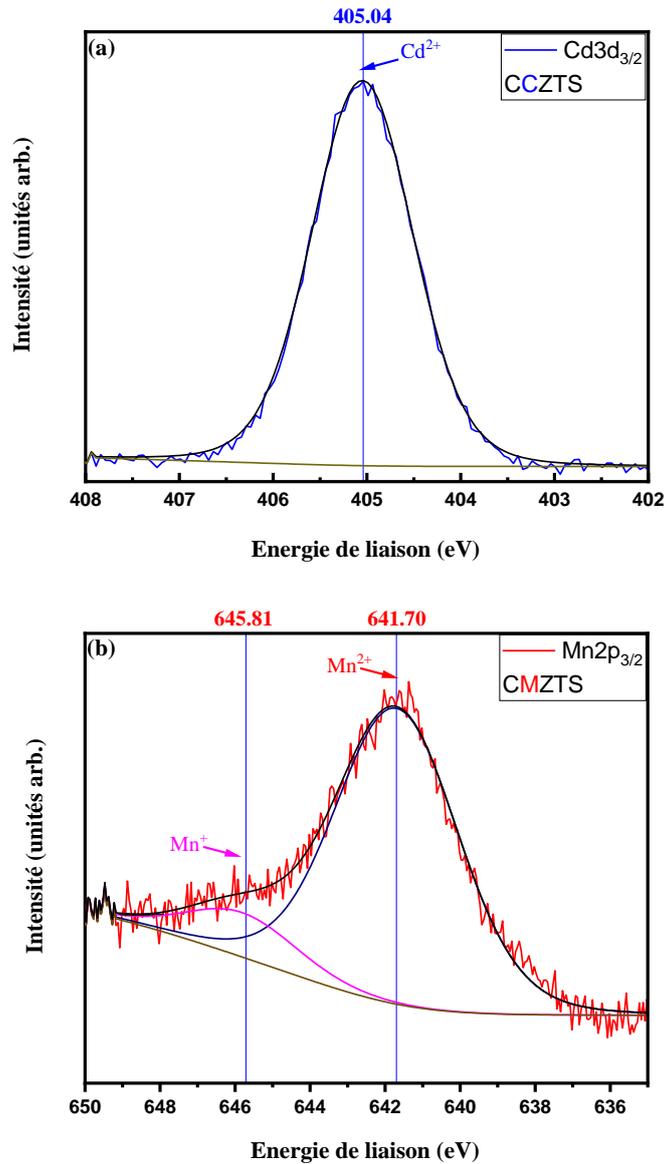


Figure VI.4 : Spectres XPS de niveau de cœur pour les échantillons CCZTS et CMZTS.
 (a) Cd $3d_{3/2}$ (b) Mn $2p_{3/2}$.

VI.3.2 Bandgaps et bandes de valence

UV-Visible / XPS

Le coefficient d'absorption et la bande interdite dérivés du modèle Tauc ont été comparés afin d'examiner si la substitution partielle de cations influe sur les propriétés optiques. La formule Tauc est donnée comme suit :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{VI.1})$$

où, α est le coefficient d'absorption, h est la constante de Plank, ν est la fréquence, A est une constante et E_g est la largeur de bande interdite.

Le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{VI.2})$$

où, e est l'épaisseur de la couche et T est la transmittance.

La Figure VI.5 montre le gap et les coefficients d'absorption de CZTS, CCZTS et CMZTS obtenus à partir de mesures UV/Visible. Pour faciliter la comparaison, les résultats sont également présentés dans le Tableau 6.1. Dans l'échantillon de CZTS pur, l'énergie du gap est d'environ 1,55 eV alors que le coefficient d'absorption près de l'énergie de gap est d'environ $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ et de $3,8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 3 eV, ce qui représente la valeur d'absorption maximale. Cependant, lorsque le Cd est incorporé dans l'échantillon CCZTS, l'énergie du gap diminue par rapport à l'échantillon CZTS à environ 1,43 eV, où le coefficient d'absorption à 1,43 eV se situe toujours à environ $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, et l'absorption maximale à 3 eV devient $4,6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Dans l'échantillon CMZTS, lorsque le Mn est incorporé, l'énergie du gap augmente jusqu'à environ 1,63 eV par rapport à l'échantillon CZTS, où le coefficient d'absorption à 1,63 eV est d'environ $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, cependant à 3 eV le coefficient d'absorption devient $5,5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, ce qui est beaucoup plus élevé par rapport aux échantillons CZTS et CCZTS.

La substitution partielle du Zn dans la CZTS permet d'ajuster le gap à une énergie plus faible par l'incorporation de Cd et à une énergie plus élevée par l'incorporation de Mn. En ce qui concerne le coefficient d'absorption, la substitution partielle de Zn permet d'augmenter le coefficient d'absorption sur les longueurs d'onde les plus basses, pour les deux types d'incorporation, Cd et Mn.

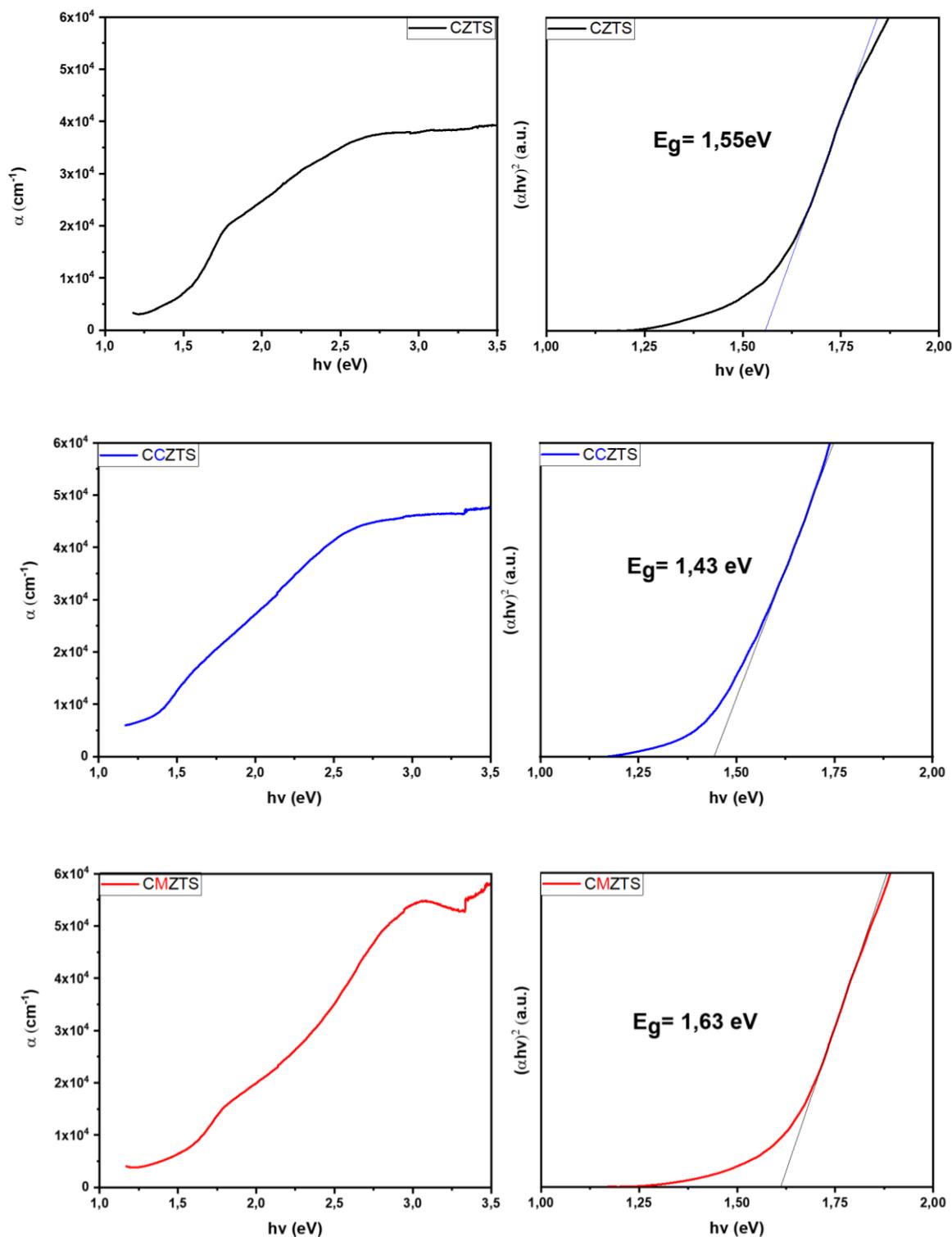


Figure VI.5 : Estimation de l'énergie de gap et du coefficient d'absorption à partir des mesures UV/Visible. (a) CZTS, (b) CCZTS, (c) CMZTS.

Comme le gap optique dérivé du diagramme de Tauc représente la différence d'énergie entre la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB) et selon l'observation précédente, la substitution partielle de Zn ajuste le gap à une énergie plus basse avec l'incorporation de Cd et

à une énergie plus élevée avec l'incorporation de Mn. Néanmoins, il n'est pas clair si cet ajustement est dû à une modification de la position de conduction CB uniquement, ou aussi à une modification de la position de la bande de valence VB. Par conséquent, les positions VB de CZTS, CCZTS et CMZTS ont été étudiées en utilisant les mesures XPS.

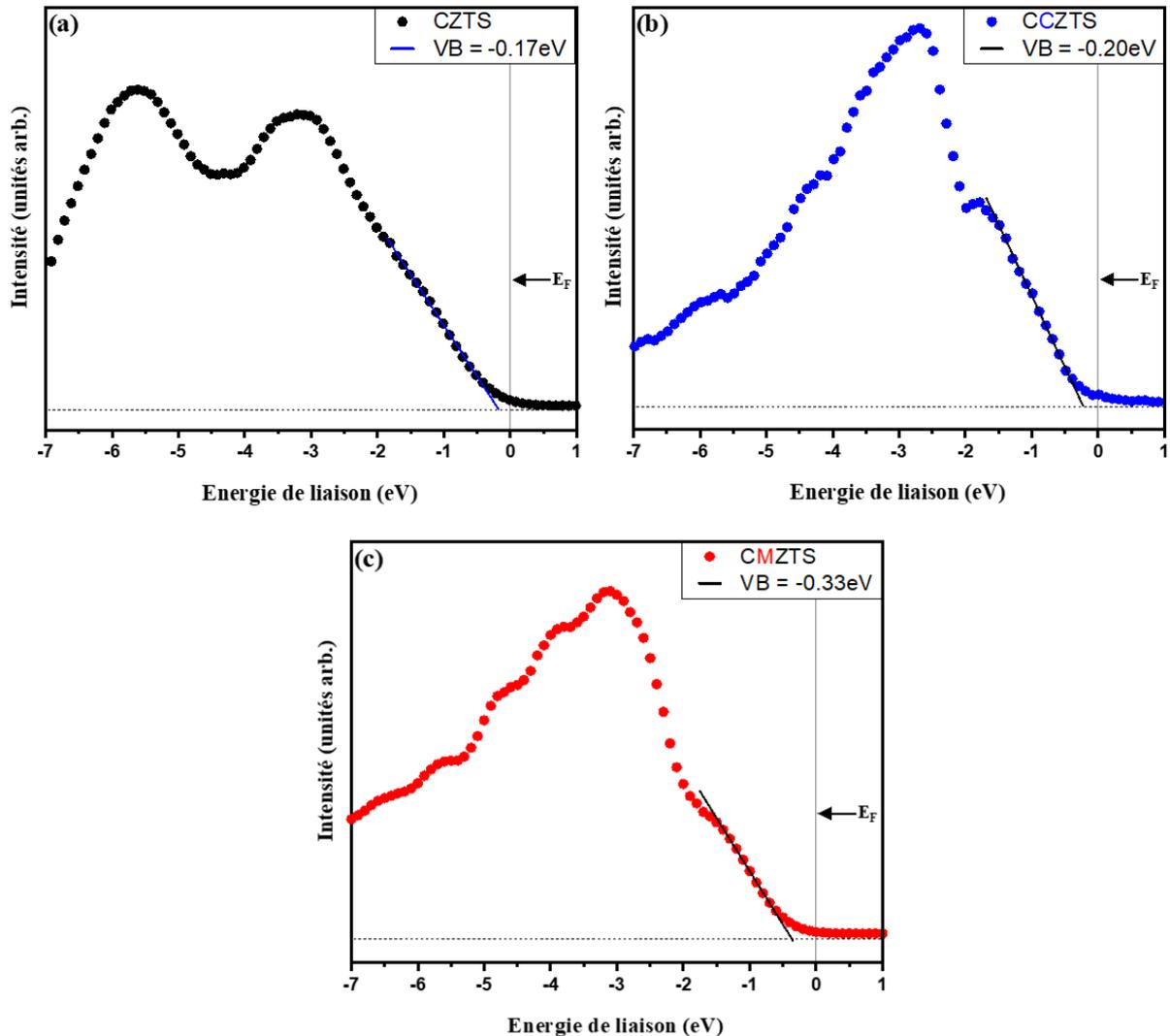


Figure VI.6 : Estimation de la position de la bande de valence à partir des mesures XPS. (a) CZTS, (b) CCZTS, (c) CMZTS .

La Figure VI.6 montre les spectres des bandes de valence des couches minces CZTS, CCZTS et CMZTS. D'après les spectres, la position VB du CZTS est d'environ $-0,17\text{ eV}$; cette position diminue dans le CCZTS à environ $-0,20\text{ eV}$ et à environ $-0,33\text{ eV}$ dans le CMZTS. On notera que la position à 0 eV dans les spectres VB représente l'énergie du niveau de fermi (E_F) et que toutes les valeurs supérieures à E_F sont négatives.

Le Tableau VI.1 montre les valeurs des bandes interdites et des bandes de valence de CCZTS et CMZTS. Ces données sont déduites des courbes des Figures VI.5 et VI.6.

Absorbeur	E_g (eV)	VB (eV)
CZTS	1,55	-0,17
CCZTS	1,43	-0,20
CMZTS	1,63	-0,33

Tableau VI.1: Comparaison entre les énergies de gap et de la bande de valence des échantillons CZTS, CCZTS et CMZTS.

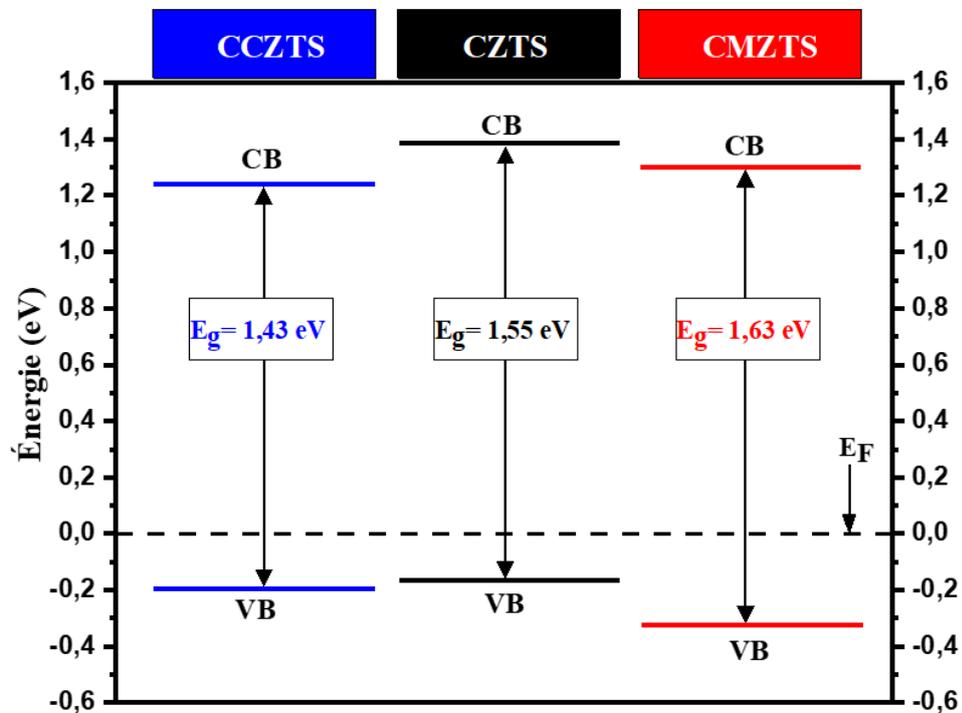


Figure VI.7 : Positions des bandes de valence et de conduction pour CZTS, CCZTS et CMZTS

D'après la Figure VI.7, le positionnement de VB du CCZTS est de 0,03 eV inférieur à celui du CZTS, tandis que le gap est de 0,13 eV inférieur à celui du CZTS. Ce qui signifie que la substitution partielle de Zn par Cd ne contribue pas trop à la position VB mais contribue beaucoup plus au positionnement de CB pour réduire la valeur du gap. La position VB de CMZTS est inférieure de 0,16 eV à la position VB. Cependant, le gap est 0,08 eV plus élevé que celui du CZTS. Il est donc clair que le Mn contribue aux positions des bandes à la fois de VB et de CB.

Par conséquent, on peut conclure que la substitution partielle de Zn par Cd influe sur les positions VB et CB avec une contribution plus importante sur la position CB. La substitution de Zn par Mn influe sur les positions VB et CB avec une contribution plus importante sur la position VB, ce qui peut être dû à un niveau de dopage plus faible dans le cas de l'échantillon CMZTS.

Ces résultats ouvrent la voie à la conception de cellules solaires à base de kesterite à bande interdite graduelle ainsi que pour la modification du type de CBO défavorable seulement par substitution partielle de cations.

VI.3.3 Alignements des bandes d'hétérojonction

Comme la substitution partielle de Zn par Cd et Mn influe sur les positions de VB et CB, il est intéressant d'étudier leur effet sur l'alignement des bandes au niveau des hétérojonctions absorbeur/tampon, et d'estimer l'offset de bande de valence (VBO) et l'offset de bande de conduction (CBO) au niveau des hétérojonctions. Pour les cellules solaires à hétérojonction, l'alignement de bande idéal se traduit par un CBO légèrement positif (spike-like CBO). Minemoto et al. (2001) ont démontré, dans leurs travaux théoriques sur les cellules solaires à base de chalcopyrite CIGS, que des rendements élevés peuvent uniquement avoir lieu lorsque le CBO à l'hétérojonction CIGS/CdS varie entre 0 et 0,4 eV [35]. Dans le cas du sulfure pur CZTS, le CBO au niveau de l'hétérojonction CZTS/CdS est plutôt négatif (cliff-like CBO), cependant, les valeurs expérimentales rapportées varient considérablement. Conformément à la littérature, la majorité des valeurs expérimentales de CBO à l'hétérojonction CZTS/CdS se situent entre -0,34 eV et 0 eV, comme représenté sur la Figure VI.8.a [8,13,39,40,42–46]. Haight et al. ont rapporté une CBO positif (spike-like CBO) de +0,41 eV [41]. Récemment, Su et al. (2020) ont rapporté une CBO quasi plate idéale de +0,05 eV en utilisant la stratégie d'incorporation de Cd et de recuit du dispositif [135]. Ainsi, les auteurs ont atteint le nouveau record mondial (non certifié) de 12,6 % en utilisant cette approche.

La Figure VI.8.b montre la variation du CBO en fonction du rendement des cellules solaires rapporté dans la littérature.

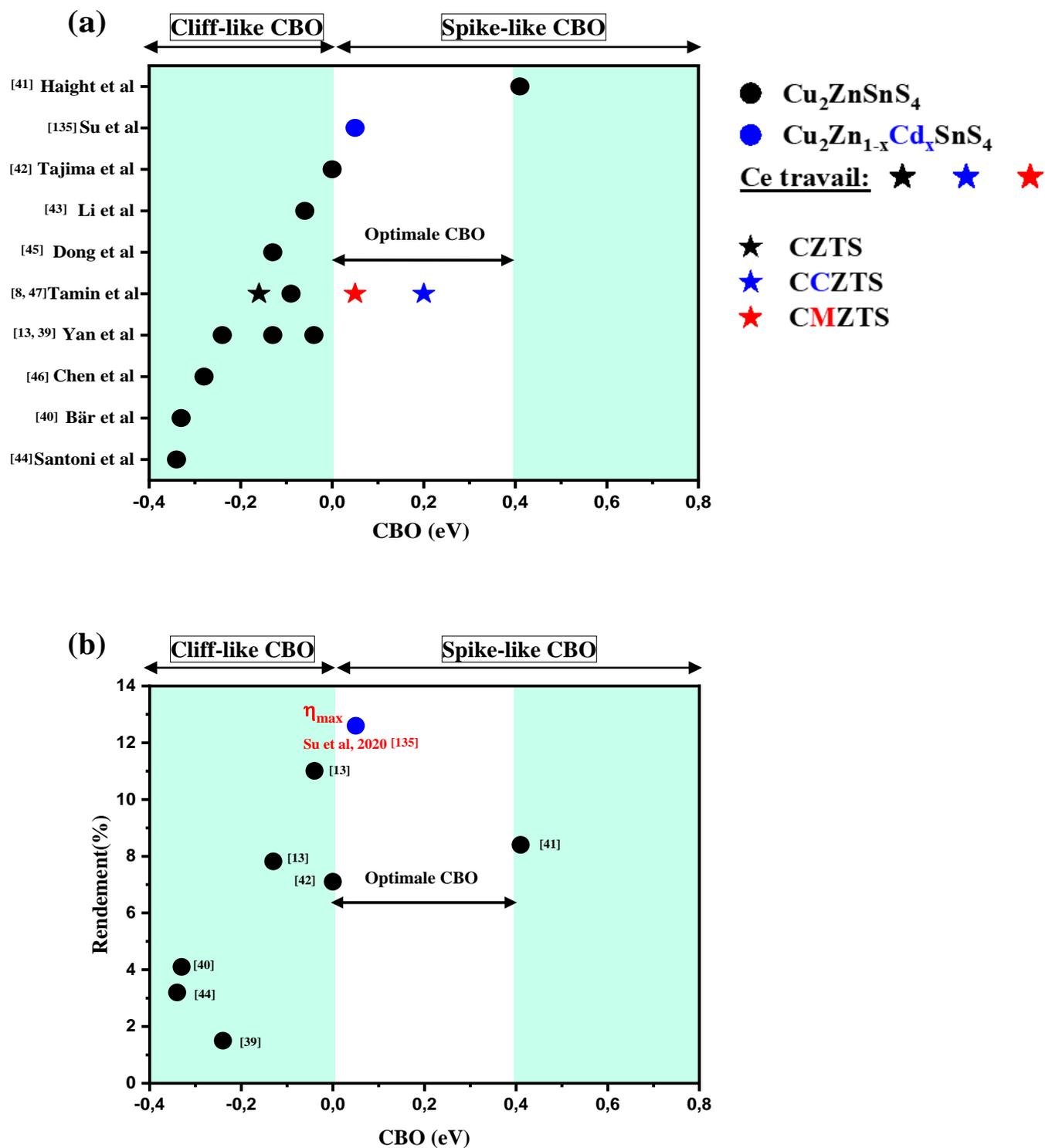


Figure VI.8 : (a) Un aperçu de tous les travaux expérimentaux rapportés dans la littérature sur les valeurs de CBO de Kesterite à sulfure pur. (b) Un aperçu des performances des cellules solaires à base de kesterite à sulfure pur rapportées dans la littérature en fonction de la valeur du CBO.

Une corrélation générale peut être établie entre les CBO mesurées au niveau de l'hétérojonction absorbeur/tampon par les différents groupes et l'efficacité: les cellules à faible efficacité ont souvent un grand CBO négatif, alors que la plupart des cellules à haute efficacité ont un CBO presque plat. A noter que seuls les alliages de kesterite à base de sulfure pur sont décrits dans cette Figure.

VI.3.3.1 Détermination des diagrammes de bande

Afin de répondre aux problèmes d'alignement des bandes à l'hétérojonction absorbeur/tampon dans les kesterites à base de sulfure, le diagramme d'alignement des bandes a été établi. Les valeurs de VBO sont d'abord estimées à partir de la mesure directe des positions de VB à l'hétéro-interface tampon/absorbeur XPS. Cette approche est différente du cas standard figurant dans la littérature où la bande de valence à l'interface est estimée à partir de la position du niveau du cœur selon la méthode de Kraut [121].

Le CdS a été utilisé comme couche tampon pour former des hétérojonctions avec les absorbeurs (CZTS, CCZTS et CMZTS). Les mesures ont été effectuées par XPS à travers l'hétérojonction à partir de la couche supérieure (tampon) vers la couche inférieure (absorbeur). Une pulvérisation d'argon à faible énergie (500 eV) a été utilisée pour graver l'hétérojonction afin d'atteindre l'interface. Pour plus d'informations sur la détermination du VB à l'interface, voir le chapitre V ou la publication Tamin et al [47].

Le VBO a été défini par la différence entre la position VB du tampon et la position VB de l'absorbeur à l'interface, comme suit :

$$VBO = VB_{tampon}^{(i)} - VB_{absorbeur}^{(i)} \quad (VI.3)$$

où, $VB_{tampon}^{(i)}$ est la position du VB de la couche tampon à l'interface et $VB_{absorbeur}^{(i)}$ est la position de VB de la couche absorbante également à l'interface.

La Figure VI.9 montre les spectres des bandes de valence à l'interface des hétérojonctions CdS/CZTS, CdS/CCZTS et CdS/CMZTS.

La valeur du VBO à l'hétérojonction CdS/CZTS est d'environ -1,01 eV, alors que cette valeur devient d'environ -0,77 eV dans le cas de l'hétérojonction CdS/CCZTS. Au niveau de l'hétérojonction CdS/CMZTS, cette valeur devient environ -0,72 eV. Le Tableau VI.2 présente

toutes les positions VB utilisées pour les calculs de VBO. À l'aide de l'équation VI.4, les valeurs de CBO ont été déterminées en rassemblant les valeurs de VBO obtenues par XPS et les différences de gap entre les couches tampon et absorbante qui ont été mesurées à partir du graphique de Tauc en utilisant les résultats de transmission UV/Visible sur les quatre échantillons (CdS, CZTS, CCZTS et CMZTS).

$$CBO = (E_g^{tampon} - E_g^{absorbant}) + VBO \quad (VI.4)$$

où, E_g^{tampon} le gap la couche tampon et $E_g^{absorbant}$ est le gap de la couche absorbante.

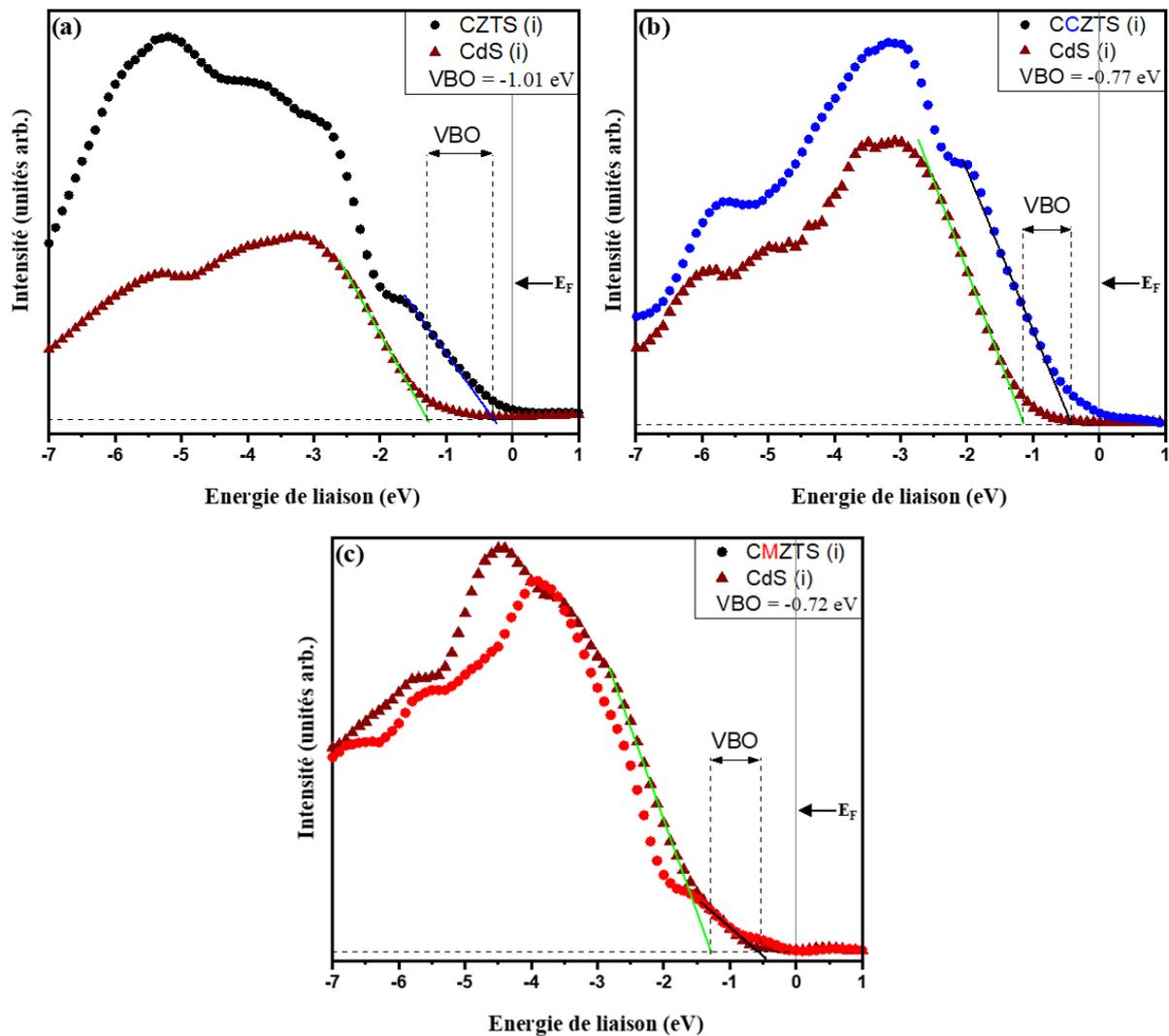


Figure VI.9 : Estimation du VBO à l'hétérointerface absorbeur/tampon par mesure directe du XPS. (a) CZTS/CdS, (b) CCZTS/CdS, (c) CMZTS/CdS

<i>Hétérojonction</i>	$VB_{tampon}^{(i)}$ (eV)	$VB_{absorbeur}^{(i)}$ (eV)	<i>VBO</i> (eV)	<i>VBO</i> (eV)	<i>Type de CBO</i>	<i>Type de l'hétérojonction</i>
<i>CZTS/CdS</i>	-1,28	-0,27	-1,01	-0,16	Cliff-like	Type II
<i>CCZTS/CdS</i>	-1,13	+0,36	-0,77	+0,20	Spike-like	Type I
<i>CMZTS/CdS</i>	-1,22	-0,50	-0,72	+0,05	Spike-like	Type I

Tableau VI.2: Résumé de tous les paramètres extraits des résultats de caractérisations.

Le CBO à l'hétérojonction CdS/CZTS est estimé à environ -0,16 eV ; cette valeur a été augmentée jusqu'à +0,20 eV dans le cas de l'hétérojonction CdS/CCTS par l'incorporation de Cd, alors que dans le cas de l'hétérojonction CdS/CMZTS avec l'incorporation de Mn, le CBO a été estimé à environ +0,05 eV. Ainsi, la substitution partielle de Zn par le Cd et le Mn a une influence significative sur le CBO. En outre, il est important de noter que les calculs du CBO ont été effectués sur la base du gap des matériaux purs sans prendre en considération l'effet d'interdiffusion des éléments à l'interface, qui peut modifier les valeurs réelles des gaps.

La Figure VI.10 montre le diagramme d'alignement des bandes des hétérojonctions, basé sur les résultats précédemment discutés de VB, VBO, CBO et band gap.

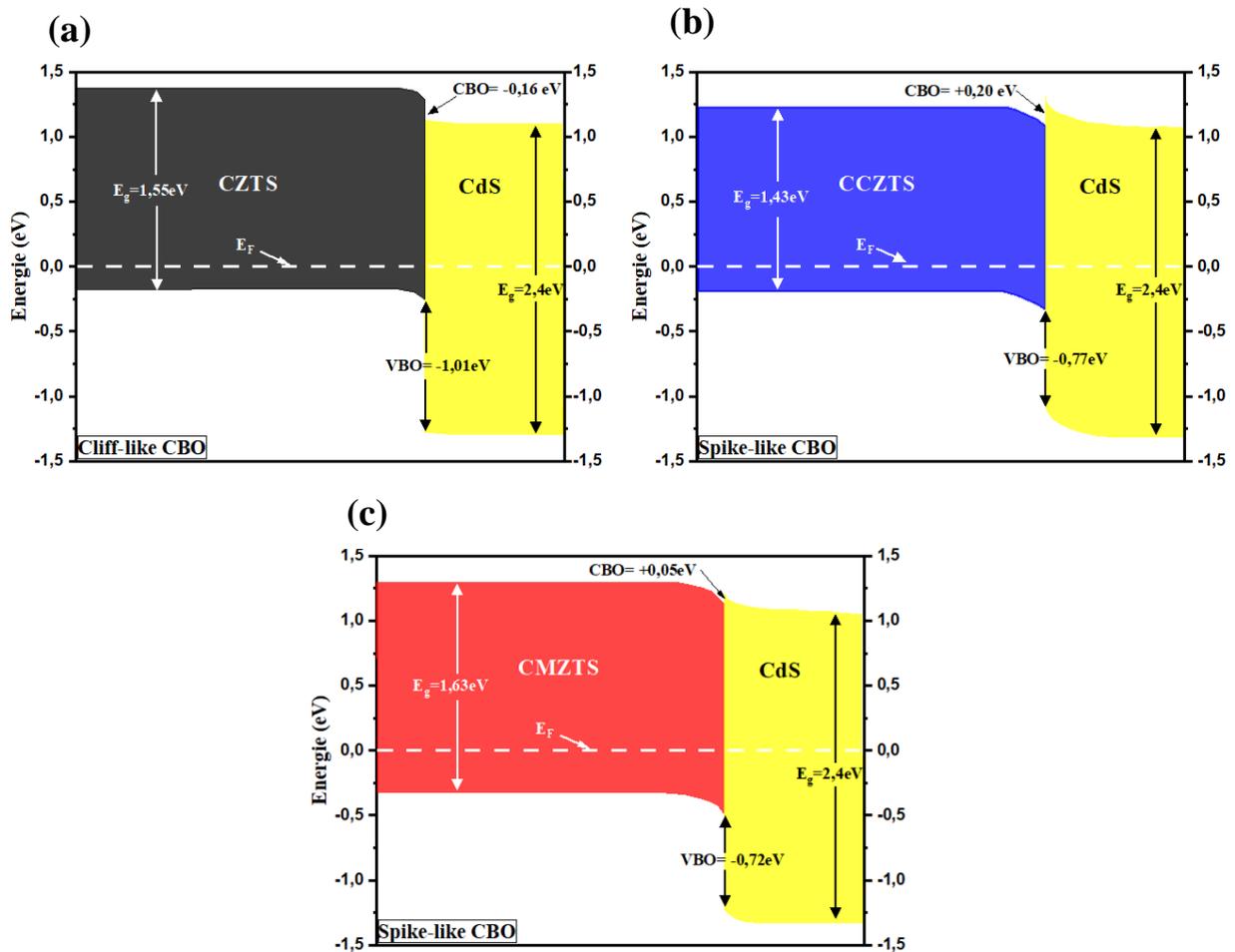


Figure VI.10 : Alignement expérimental des bandes à l'hétérojonction absorbeur/tampon. (a) CZTS/CdS, (b) CCZTS/CdS, (c) CMZTS/CdS.

Un CBO négatif (cliff-like CBO), qui correspond à une hétérojonction de type II, est observé pour l'hétérojonction CdS/CZTS. Ce résultat est en bon accord avec les études précédentes qui ont rapporté un CBO de type « Cliff » dans l'hétérojonction CdS/CZTS. Cependant, dans le cas de l'hétérojonction CdS/CCZTS, le CBO devient positif (spike-like CBO), ce qui correspond à une hétérojonction de type I. Une observation similaire concerne l'hétérojonction CdS/CMZTS, qui présente un petit CBO de type « Spike », ce qui donne une hétérojonction presque plate. Par conséquent, l'alliage de CZTS par Mn et Cd améliore l'alignement de la bande dans le cas où une hétérojonction se produit avec CdS comme couche tampon, ce qui entraîne un alignement de bande favorable dans une plage de CBO optimale.

VI.3.4 Mécanisme de recombinaison au niveau de l'hétérojonction

Comme l'alignement des bandes est significativement amélioré avec la substitution partielle de Zn par le Cd et le Mn, il est intéressant d'étudier le mécanisme de recombinaison au niveau de l'hétérojonction. En ce sens, des mesures de Photoluminescence Résolue en Temps TRPL ont été effectuées afin de caractériser la recombinaison au niveau de l'hétérojonction. Yan et al. (2018) [13] ont trouvé une durée de vie plus longue à l'hétérojonction due au traitement thermique de cette dernière afin de favoriser la diffusion du cadmium dans la région supérieure de l'absorbeur. Les auteurs ont obtenu le meilleur rendement de 11% (record mondial certifié) des cellules solaires CZTS à base de sulfure pur en utilisant cette approche. La même approche de caractérisation des hétérojonctions TRPL a été utilisée dans le présent travail.

Une excitation laser de 488 nm a été employée afin de générer des porteurs à l'interface de l'hétérojonction et dans la région supérieure de l'absorbeur. La Figure VI.11 montre les spectres TRPL des échantillons CZTS, CCTS et CMZTS. Le temps de décroissance a été défini en utilisant la fonction bi-exponentielle [136], comme indiqué ci-dessous :

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (\text{VI.5})$$

La durée de vie a été dérivée de la fonction bi-exponentielle, comme suit :

$$\tau = \frac{A_1 \tau_1 A_2 \tau_2}{A_1 A_2} \quad (\text{VI.6})$$

où, τ_1 représente le temps de décroissance rapide, τ_2 représente le temps de décroissance lent, tandis que A_1 et A_2 représentent les amplitudes de τ_1 et τ_2 , respectivement, et τ représente la durée de vie dérivée.

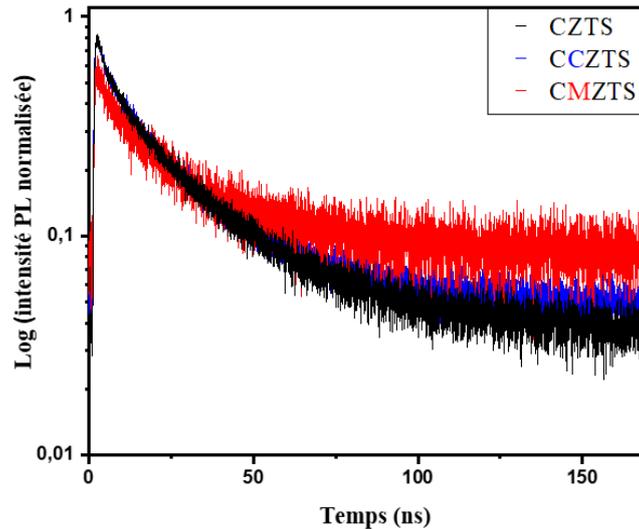


Figure VI.11 : Décroissance de la photoluminescence normalisée et résolue en fonction du temps avec une longueur d'onde d'excitation de 488 nm. Couleur noire CZTS/CdS, couleur bleue CCZTS/CdS et couleur rouge CMZTS/CdS.

Les spectres TRPL montrent des temps de décroissance PL presque similaires pour les échantillons CZTS et CCZTS, tandis que le temps de décroissance PL augmente avec l'incorporation de Mn dans le cas de CMZTS. En utilisant les équations (VI.5) et (VI.6), nous obtenons une durée de vie d'environ 13ns pour le CZTS et le CCZTS et d'environ 15ns pour le CMZTS. Cela peut être dû à la réduction de la recombinaison non radiative à l'hétérointerface dans l'hétérojonction CMZTS/CdS. Lie et al ont rapporté que la présence de Mn dans la région supérieure du CZTS près de l'interface pourrait influencer sur la recombinaison à l'hétérojonction et améliorer la séparation des charges [137].

VI.4 Conclusion

Ce chapitre a donné un aperçu sur la substitution du Zn dans les CZTS et les limites d'alignement des bandes. Les problèmes relatifs à l'absorbeur et à l'hétérojonction ont été abordés avec la stratégie de substitution de cations dans laquelle le Zn est partiellement substitué par le Cd et le Mn en utilisant le procédé sol-gel. On a démontré que l'alliage du cadmium dans le CZTS améliore la taille des grains, réduit la bande interdite et ajuste l'alignement de la bande en formant un CBO optimal en forme spike. Cependant, l'alliage de Mn conserve la phase kesterite pure, ajuste l'alignement de la bande pour former un CBO presque plat, ce qui peut faciliter la séparation des charges à la jonction p-n.

Grâce à cette étude, la présente recherche met en évidence une stratégie importante pour améliorer l'alignement de bande uniquement par substitution partielle de cations.

Chapitre VII. Vers l'amélioration du rendement des cellules solaires à couches minces de type CZTS en configuration superstrat

Ce chapitre présente la fabrication et la caractérisation de cellules solaires à couches minces CZTS dans la configuration superstrat. Le chapitre est divisé en deux parties selon les designs de dispositifs proposés. Dans la première partie, on a réalisé un dispositif basé sur l'ITO comme électrode de contact avant et CdS/CZTS comme hétérojonction selon la structure : ITO/TiO₂/CdS/CZTS/Au. Dans la deuxième partie, on a réalisé un deuxième dispositif à base de FTO comme électrode de contact avant et de CdS/CZTS comme hétérojonction selon la structure : FTO/TiO₂/CdS/CZTS/Au. On présente également les résultats des mesures de rendement, des mesures électriques et de la caractérisation morphologique des dispositifs optimisés.

VII.1 Introduction

La kesterite pourrait être le futur leader des cellules solaires de la prochaine génération grâce à sa composition inorganique, non toxique et abondante sur terre. Des améliorations significatives ont été apportées ces dernières années par l'équipe kesterite de l'UNSW pour augmenter l'efficacité jusqu'à 11% pour la kesterite à sulfure pur (CZTS). L'optimisation de l'absorbeur (composition et contrôle de la sulfuration), l'ingénierie de l'interface de contact arrière par l'ajout de Al₂O₃ et l'amélioration de l'hétérojonction par traitement thermique ont permis d'atteindre ce rendement encourageant [13,123,124]. Cependant, leur dispositif champion souffre toujours d'un important déficit en V_{oc} ($E_g/q - V_{oc}$) dû aux défauts anti-sites et au type défavorable de l'hétérojonction avec un Cliff-like CBO [13].

En général, les cellules solaires CZTS adoptent la configuration classique des cellules solaires à couches minces de type Mo/CZTS/CdS (voir , Figure I.1). Cette configuration a été adoptée à partir des cellules solaires CIGS et a bénéficié des connaissances accumulées pendant des années de recherche sur ces systèmes. Cependant, malgré les efforts fournis ces dernières années pour améliorer le rendement des cellules solaires CZTS celui-ci reste faible par rapport aux perspectives théoriques. De nombreuses difficultés liées à la configuration du dispositif ont été identifiées. Il est apparu que les cellules solaires CZTS en configuration classique ont de larges pertes dues aux recombinaisons aux interfaces contact arrière/absorbeur et absorbeur/tampon. Au-delà du remplacement ou de l'amélioration du contact arrière et du tampon

dans la configuration standard du dispositif peu de travaux ont été menés sur des configurations alternatives.

Une configuration de cellule "superstrat" consistant à inverser le processus technologique de la configuration classique pourrait être une solution pour répondre aux problèmes d'interfaces. La configuration superstrat est divisée en plusieurs parties : substrat en verre, contact avant, couche tampon, absorbeur et contact arrière comme indiqué sur la Figure VII.1. La configuration des cellules solaires à couches minces en superstrat facilite leur intégration dans les bâtiments (BIPV - Building Integrated Photovoltaics) ainsi que dans les dispositifs en tandem.

Certains dispositifs à configuration inversée sont aussi connus sous le nom de cellules solaires sensibles ou à absorbeur extrêmement fin (ETA). Ces types de cellules sont principalement basés sur le dépôt d'une couche épaisse de nanoparticules de TiO_2 et/ou ZnO ou sur la formation de structures tridimensionnelles telles que des nanorods de TiO_2 et/ou ZnO . Ils utilisent généralement des matériaux organiques comme transport de trous (liquide et/ou solide). Ces matériaux organiques sont instables pour offrir une option viable à ces cellules. Le rendement maximal de ces cellules est de 4,32 % pour la configuration FTO/ TiO_2 (TNR)/ Al_2O_3 /CdS/CZTS/Spiro-OMeTAD/Au [138]. Le Spiro-OMeTAD est un matériau coûteux qui est largement utilisé dans les cellules solaires pérovskites comme couche de transport de trous (HTL) [4]. De nombreux travaux visent à remplacer ce matériau dans les cellules solaires pérovskites.

Jusqu'à présent, très peu de travaux ont été réalisés sur les cellules solaires à couches minces de type kesterite en configuration superstrat. Selon la littérature, l'efficacité est actuellement d'environ 4,4 % pour CZTS, 2,44 % pour CZTSe et 3,1 % pour CZTSSe [139,140].

Dans la configuration superstrat, le tampon est déposé avant le dépôt et le traitement thermique de l'absorbeur. Une telle configuration offre la possibilité de résoudre le problème Cliff-like CBO à l'hétéro-interface CdS/CZTS, car le Cd diffuse vers la couche CZTS pendant le traitement thermique et pourrait substituer partiellement le Zn. Récemment, comme décrit dans le chapitre VI, nous avons obtenu un alignement de bandes optimal avec un CBO positif (Spike-like CBO) par la substitution partielle de Zn^{2+} avec Cd^{2+} . Fin 2020, Su et al ont démontré que la substitution partielle de Zn^{2+} par Cd^{2+} associée avec la diffusion d'indium depuis ITO diminue le déficit en V_{oc} . Ils ont diffusé l'indium depuis la couche supérieure de ITO par un traitement thermique du dispositif final. Grâce à cette stratégie, les auteurs ont obtenu le meilleur rendement

de cellules à base d'alliage $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ (CZCTS) selon la configuration conventionnelle [135]. Le rendement obtenu est d'environ 12,6 %. Une telle stratégie ouvre la voie à des recherches plus poussées sur les cellules solaires en couche mince CZTS de configuration superstrat avec ITO comme électrode avant. Avec cette configuration, la diffusion de Cd et In peut se faire en même temps pendant le traitement thermique de l'absorbeur CZTS. Ce procédé pourrait réduire le déficit en V_{oc} , optimiser l'alignement des bandes et surmonter les pertes dues à la recombinaison au niveau de l'interface arrière. En effet, dans la configuration superstrat, le contact arrière se dépose en dernier, ce qui donne plus d'options pour améliorer cette interface. Selon nos connaissances, il existe un seul article qui mentionne l'utilisation de l'ITO comme électrode pour des cellules solaires à couche mince en CZTS dans la configuration superstrat. Les auteurs ont rapporté une efficacité de 0,7 % avec la configuration : ITO/TiO₂/In₂S₃/CZTS/Ag [141].

VII.2 Cellules solaires superstrat de type CZTS à base d'électrode ITO

VII.2.1 Section expérimentale

Dans ce chapitre, l'objectif est de développer une nouvelle configuration de dispositifs de cellules solaires à base de kesterite en configuration de superstrat. La Figure VII .1 décrit le schéma choisi pour la fabrication de ces cellules solaires. Ici, l'électrode avant en oxyde conducteur transparent (TCO) est de type In₂O₃:Sn (ITO), la couche de transport d'électrons est du TiO₂, la couche tampon est du CdS qui est employé pour former une hétérojonction avec la couche absorbante de CZTS, la couche absorbante de lumière est du CZTS, et le contact métallique est de l'or qui est employé pour récupérer les trous.

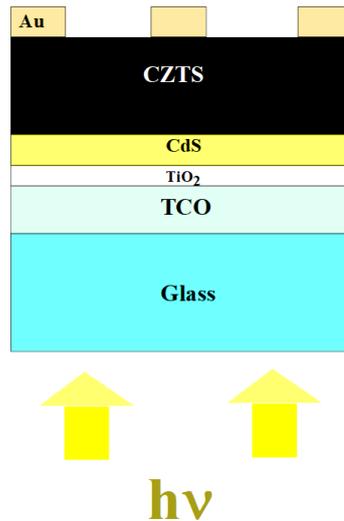


Figure VII.1 La conception des cellules solaires développées dans cette thèse.

VII.2.1.1 Préparation des substrats

Les substrats utilisés dans cette partie sont des substrats commerciaux Ossila constitués de verre de 1,1 mm d'épaisseur et d'une couche d'ITO de 100 nm d'épaisseur. Cette couche est partiellement gravée à certains endroits pour permettre la fabrication de plusieurs dispositifs de surface ($8 \times 0,0256 \text{ cm}^2$) sur le même support. Les substrats ont été nettoyés avant le dépôt des différentes couches, selon le protocole de nettoyage suivant : Tout d'abord, ils ont été plongés dans un bécher d'eau chaude contenant 1 % en volume de solution Hellmanex avant d'être placés dans un bain à ultrasons pendant cinq minutes. Ensuite, ils ont été rincés à l'eau distillée. Ils ont ensuite été plongés à nouveau dans un bécher contenant cette fois-ci de l'éthanol et placés dans le bain à ultrasons pendant cinq minutes. Enfin, les substrats ont été rincés à nouveau avec de l'eau distillée et séchés à l'azote.

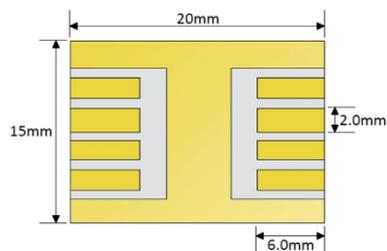


Figure VII.2 : Conception du substrat ITO à 8 pixels fourni par Ossila [142].

VII.2.1.2 Réalisation des cellules solaires

Dans ce travail, nous présentons le processus de fabrication de trois échantillons de cellules solaires nommés SC:12-19-A, SC:12-19 et SC:20-09 (Figure VII .3). Le procédé de fabrication se fait en 5 étapes fondamentales pour l'échantillon CS:12-19-A et une autre étape supplémentaire pour les échantillons SC:12-19 et SC:20-09. Les étapes fondamentales sont : le dépôt de la couche de transport d'électrons, le dépôt de la couche tampon, le dépôt de la couche absorbante, le dépôt des contacts métalliques ("avant et arrière") et enfin l'encapsulation des dispositifs. Il y a également des étapes intermédiaires telles que le nettoyage des substrats avant le début du procédé et le masquage entre les différentes étapes.

La 1^{ère} étape de dépôt après le nettoyage et le masquage consiste à déposer la couche de transport d'électrons de TiO₂ en utilisant un bâti de dépôt CVD équipé d'une source plasma de type ICP (Inductively Coupled Plasma). Fabricant Oxford Instruments, modèle Cobra PlasmaPro 100. Le Tétraisopropoxide de Titane (TTIP) est utilisé comme précurseur du titane. Le TTIP est placé dans un pot en acier chauffé à 70 °C et bullé avec 50sccm d'Ar afin de le transporter sous forme gazeuse jusqu'à la chambre de réaction. Il est injecté via un ring circulaire percé de trous, situé proche du porte-substrat. Un plasma d'Oxygène permet de compléter l'apport en oxygène pour la formation du TiO₂ et de craquer le précurseur. L'avantage des sources ICP est de pouvoir découpler les conditions de craquage du précurseur du chauffage du substrat. Ici le chauffage était de 200 °C et la puissance RF de la source ICP de 1000 W. Afin de préserver les échantillons d'un bombardement ionique trop élevé, il n'y a pas eu de bias appliqué au porte-substrat. L'épaisseur finale de la couche de TiO₂ est d'environ 20 nm.

En 2^{ème} étape, la couche tampon de CdS a été déposée par CBD comme décrit dans le chapitre VI précédent en employant de l'acétate de cadmium hydraté, de la thiourée et de l'ammoniac à des concentrations de 0,03 M, 0,15 M et 1,2 M, respectivement. Les échantillons ont été ensuite recuits à 270 °C pendant 10 minutes sous atmosphère d'azote. L'épaisseur finale de la couche de CdS est d'environ 60 nm.

En 3^{ème} étape, la couche absorbante de CZTS a été déposée par spin coating. La solution de dépôt est la même que celle présentée dans le chapitre précédent. Le rapport molaire des précurseurs dans cette solution a été maintenu comme suit : Cu/Zn=1,70, Zn/Sn=1,08 et S/cations=2. Pour plus d'informations sur la préparation de la solution, voir le chapitre VI. Le procédé de dépôt était également identique à celui décrit au chapitre VI. Le traitement thermique

au sulfure a été effectué à 520 °C pour les échantillons SC:19-12-A et SC:19-12 durant 30 et 15 minutes respectivement. Pour l'échantillon SC:20-09, la température a été diminuée jusqu'à 460 °C durant 15 minutes. Ce changement de la température et de la durée du traitement thermique est dû à la nécessité de limiter la perte de conductivité de la couche d'ITO lors du traitement à haute température.

En 4^{ème} étape, les contacts métalliques en or ont été déposés à l'aide d'un évaporateur E-Beam (Plassys MEB400). Le dépôt a lieu sous vide à une pression de $1,3 \cdot 10^{-7}$ mbar. Un masque métallique a été employé comme indiqué sur la Figure VII .3. Le dépôt physique en phase vapeur par faisceau d'électrons d'une couche de chrome de 3 nm d'épaisseur sert de couche d'adhérence pour l'évaporation thermique ultérieure d'une couche d'or de 50 nm d'épaisseur. Cette couche de chrome n'est employée que pour l'échantillon SC:12-19-A. Dans cet échantillon, l'or sert à la fois comme contact métallique avant et arrière vu que l'ITO n' a pas été masqué pendant l'évaporation (voir Figure VII .3.a). Pour les échantillons SC:12-19 et SC:20-09, l'or a été déposé directement par évaporation thermique sans couche intermédiaire de chrome. La partie ITO a été masquée pendant l'évaporation de l'or afin de réaliser le contact métallique avant avec un métal différent. Dans ces échantillons, le contact métallique avant a été réalisé en appliquant une pâte d'argent sur les quatre coins de l'ITO (voir Figure VII .3.b). Les échantillons ont été ensuite chauffés à 150 C° sous air pendant 10 minutes.

Enfin, l'encapsulation a été réalisée à l'aide de résine époxy d'Ossila. Une seule goutte de résine a été placée sur la surface active de l'échantillon à l'aide d'une pipette. Une lamelle de verre de faible épaisseur (0,55 mm) a ensuite été placée sur la résine. La résine époxy a ensuite été étalée en appuyant doucement sur la lamelle de verre. Finalement, les échantillons ont été placés dans une boîte contenant une lampe UV pendant 15 minutes jusqu'à ce que la résine sèche.

La Figure VII .3 présente les étapes de fabrication des cellules solaires sous forme de schéma.

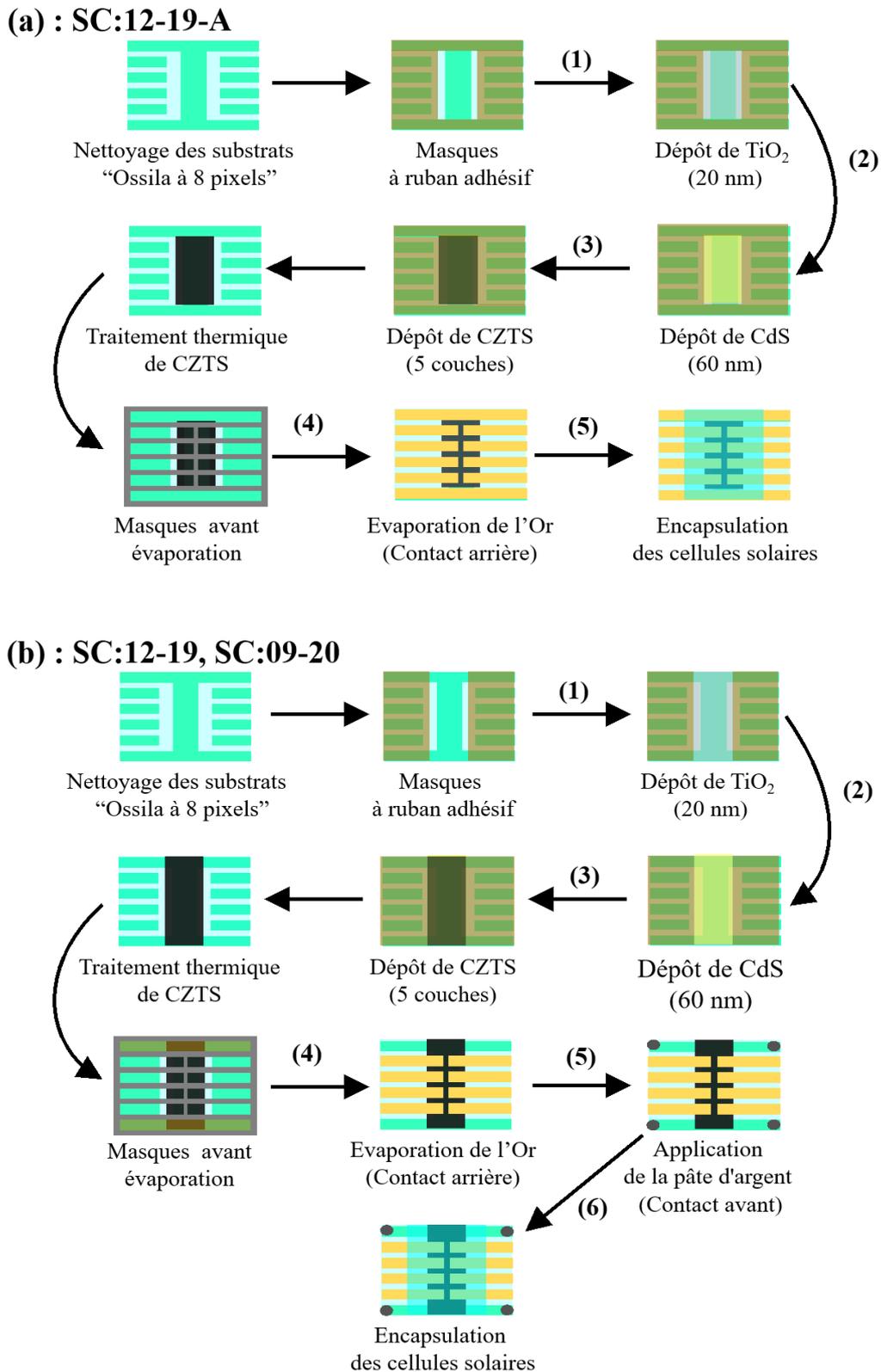


Figure VII.3 : Les différentes étapes suivies pour la fabrication de cellules solaires en couches minces de type CZTS en configuration superstrat.

a) SC:12-19-A, b) SC:12-19, SC:20-09.

VII.2.1.3 Caractérisations

Les caractéristiques courant-tension (I-V) ont été obtenues sous éclairage AM1.5G avec une intensité incidente de $15\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Des mesures de profilage capacité-tension ont été effectuées à l'aide d'un analyseur de paramètres de semi-conducteurs (Hewlett Packard 4156B) pour évaluer la densité de dopage et la largeur de la région de déplétion des cellules solaires CZTS dans une configuration de superstrat. Les dispositifs ont été analysés à une fréquence de 10 kHz avec une tension de polarisation continue qui varie de - 1,0 à 0,3 V.

La morphologie de la surface arrière de l'absorbeur et la section transversale des cellules solaires ont été observées par SEM.

VII.2.2 Résultats et discussion

Dans cette section, nous discutons de l'évolution de l'efficacité des dispositifs fabriqués. Les courbes IV de chaque dispositif sont présentées, où les différents paramètres physiques sont analysés, y compris le courant de court-circuit (J_{sc}), la tension de circuit ouvert (V_{oc}), la puissance de sortie (P_{out}) et finalement l'efficacité des dispositifs. Des mesures de capacité-voltage (C-V) sont effectuées pour mesurer la concentration de porteurs Na, le profil de capacité-voltage et la largeur de la région de déplétion W_d .

VII.2.2.1 Caractérisation J-V

Les courbes densité de courant/voltage (J-V) et densité de puissance/voltage (P/V) sont tracées à partir des données de caractérisation I-V. Les courbes sont tracées à la même échelle afin de faciliter le suivi de l'évolution de l'efficacité et de la puissance pour chaque prototype de cellule solaires. La Figure VII .4 montre les courbes (J/V) dans l'obscurité et sous éclairage de $15\text{mW}/\text{cm}^2$ ainsi que les courbes (P/V) pour les trois cellules solaires différentes. Le Tableau VII.1résume les résultats obtenus à partir des courbes J/V.

Cellule solaire	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	P_{out} mW/cm^2	η (%)
SC :19-12-A	0,143	1 ,07	25	0,044	0,29
SC :19-12	0,296	2,70	33	0,296	1,77
SC :20-09	0,270	4,45	31	0,270	2,44

Tableau VII.1: Résumé des résultats obtenus à partir des mesures I-V sur les cellules solaires.

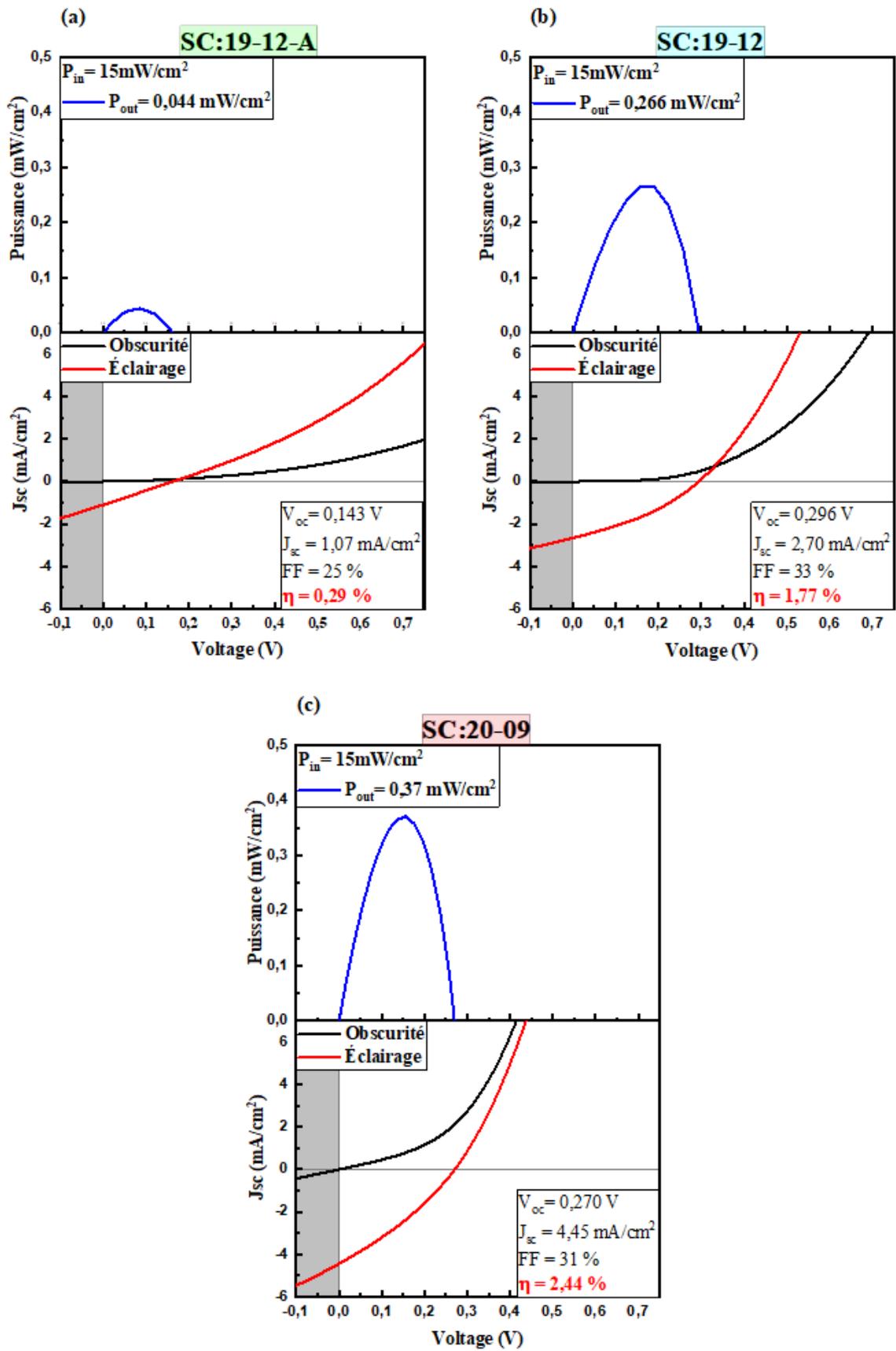


Figure VII.4 : Courbes J-V et P-V pour différents prototypes de cellules solaires réalisés dans le présent travail. (a) SC :19-12-A, (b) SC :19-12, (c) SC :20-09.

Tension de circuit ouvert V_{oc}

Le V_{oc} des cellules solaires est d'environ 0,143 V pour la cellule solaire SC:19-12-A, 0,296 V pour la cellule solaire SC:19-12 et 0,270 V pour la cellule solaire SC:20-09. La cellule solaire SC:19-12-A présente la valeur V_{oc} la plus faible. Cela est probablement dû à la méthode de préparation où les contacts métalliques avant et arrière sont du même métal (or). De plus, aucun traitement thermique n'a été effectué après l'évaporation des contacts afin d'améliorer leur adhérence. Les cellules solaires SC:19-12 et SC:20-09 ont des valeurs de V_{oc} dans la même plage avec une variation de 0,026 eV où le V_{oc} de SC:19-12 est plus important. Comme la valeur V_{oc} est liée au gap de l'absorbeur, cela peut être dû à une déviation de la valeur du gap en raison de la différence de température de croissance entre les deux échantillons. La température de croissance est un paramètre majeur susceptible de modifier de nombreuses propriétés qui ont un impact sur le V_{oc} . Des études complémentaires avec d'autres techniques de caractérisation sont nécessaires pour pouvoir établir un lien entre la température de croissance, les diffusions atomiques et le V_{oc} .

Facteur de remplissage (FF) et densité de courant (J_{sc})

Le facteur de remplissage (FF) est d'environ 25 % pour la cellule solaire SC:19-12-A, 33 % pour la cellule solaire SC:12-19 et 31 % pour la cellule solaire SC:20-09. SC:19-12 présente la valeur la plus élevée de FF par rapport à SC:19-12-A et ST:20-09. Cela est dû au design de la cellule et/ou à la température de croissance optimisés. Cependant, les valeurs FF sont faibles par rapport aux cellules solaires CZTS à haut rendement de configuration classique.

La densité de courant (J_{sc}) est d'environ 1,07 mA/cm² pour la cellule solaire SC:19-12A, 2,7 mA/cm² pour la cellule solaire SC :12-19 et 4,45 mA/cm² pour la cellule solaire SC :20-09. Cela indique que la cellule solaire superstrat à couche mince CZTS développée sur ITO à une température plus basse possède la valeur la plus élevée de J_{sc} par rapport aux autres échantillons développés à une température plus élevée. Donc, l'optimisation de la température de croissance permet d'améliorer la séparation des charges. Cela peut être dû au fait que la couche d'ITO est plus stable à des températures de recuit plus basses. En effet, l'ITO pourrait subir des pertes de conductivité à des températures de sulfuration élevées où le In₂O₃ pourrait se transformer en In₂S₃.

Densité de puissance et efficacité

La densité de la puissance de sortie est d'environ 0,044 mW/cm² pour la cellule solaire SC:19-12-A, 0,266 mW/cm² pour la SC:19-12 et 0,37 mW/cm² pour la SC:20-09. Comme la puissance d'entrée est de 15 mW/cm², l'efficacité des cellules solaires est d'environ 0,29 % pour la cellule solaire SC:19-12-A, d'environ 1,77 % pour la cellule solaire SC:19-12 et de 2,44 % pour la cellule solaire SC:20-09.

La Figure VII .5 montre les évolutions du rendement obtenu en comparaison avec les travaux de la littérature avec la même configuration de dispositif. Ce travail présente le rendement le plus élevé parmi les cellules solaires superstrat CZTS en couche mince à base d'ITO. Pour cette configuration, il existe un seul article publié par Tumbul et al (2019) avec un rendement de 0,7 % [141]. Grâce à l'optimisation de la conception des contacts et à la modification de la température de sulfuration, nous avons pu améliorer l'efficacité de nos cellules de 0,29 % jusqu'à 2,44 %.

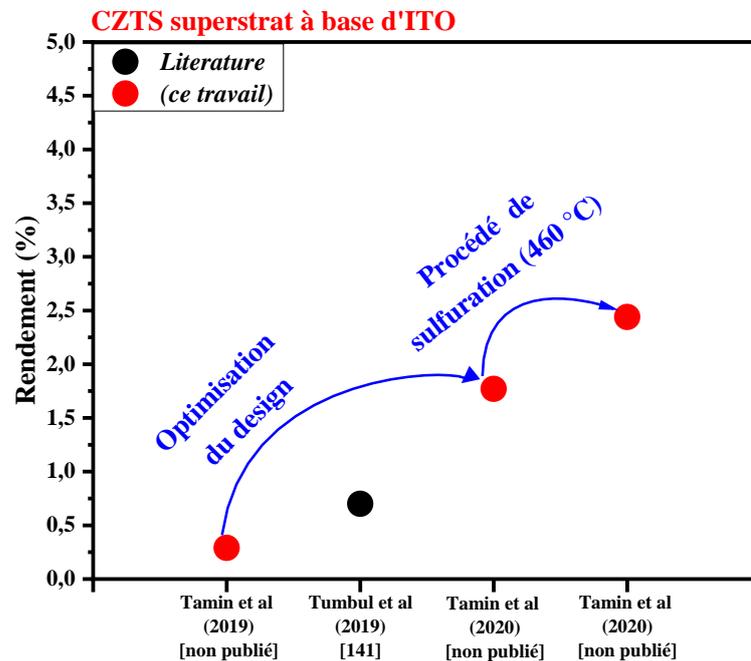


Figure VII .5 : Comparaison du rendement de nos cellules et des travaux existants dans la littérature sur les cellules solaires CZTS en couche mince dans la configuration de superstrat à base d'ITO.

VII.2.2.2 Caractérisation C-V

Des mesures de capacité-tension (C-V) ont été réalisées avec une fréquence de 10 kHz et une tension de polarisation directe comprise entre -1,0 et 0,3 V. Ces mesures ont été utilisées pour dériver certains paramètres de la jonction tels que la concentration moyenne de porteurs N_a , le profil de concentration de porteurs N_{cv} et la largeur de la zone de déplétion W_p . On considère que les cellules solaires CZTS sont des jonctions n^+p ce qui signifie que la région de déplétion se trouve dans la couche de type p. Les mesures ont été effectuées uniquement sur les cellules solaires de conception optimisée (SC:19-12 et SC:20-09).

Selon la formule de Mott-Schottky donnée dans l'équation (VII.1), la courbe de C^{-2} en fonction de la tension appliquée V est établie pour les cellules solaires SC:19-12 et SC:20-09.

$$C^{-2} = \frac{2(V_d - V)}{e\epsilon_s\epsilon_0 A^2 N_a} \quad (\text{VII.1})$$

où C est la capacité, V_d est la tension de diffusion, V est la tension appliquée, e est la charge élémentaire ($1,6 \times 10^{-19}$ C), A est la surface du dispositif ($2,56 \times 10^{-6}$ m²), ϵ_0 et ϵ_s sont la permittivité du vide ($8,54 \times 10^{-12}$ C V⁻¹ m⁻¹) et la permittivité relative du CZTS qui est égale à 7 d'après Shin et al [143], N_a est la concentration de dopage.

On peut déterminer les concentrations de porteurs moyennes pour les cellules solaires (SC :19-12 et SC :20-09) à partir des pentes des courbes C^{-2} vs V de la Figure VII .6. La courbe C^{-2} vs V doit avoir une région linéaire afin d'estimer la concentration de dopage moyen en utilisant la relation :

$$N_a = \frac{-2}{e\epsilon_s\epsilon_0 A^2} \left[\frac{d(C^{-2})}{dV} \right]^{-1} \quad (\text{VII.2})$$

où $d(C^{-2})/dV$ est la pente des parties linéaires représentées dans la figure (VII.6).

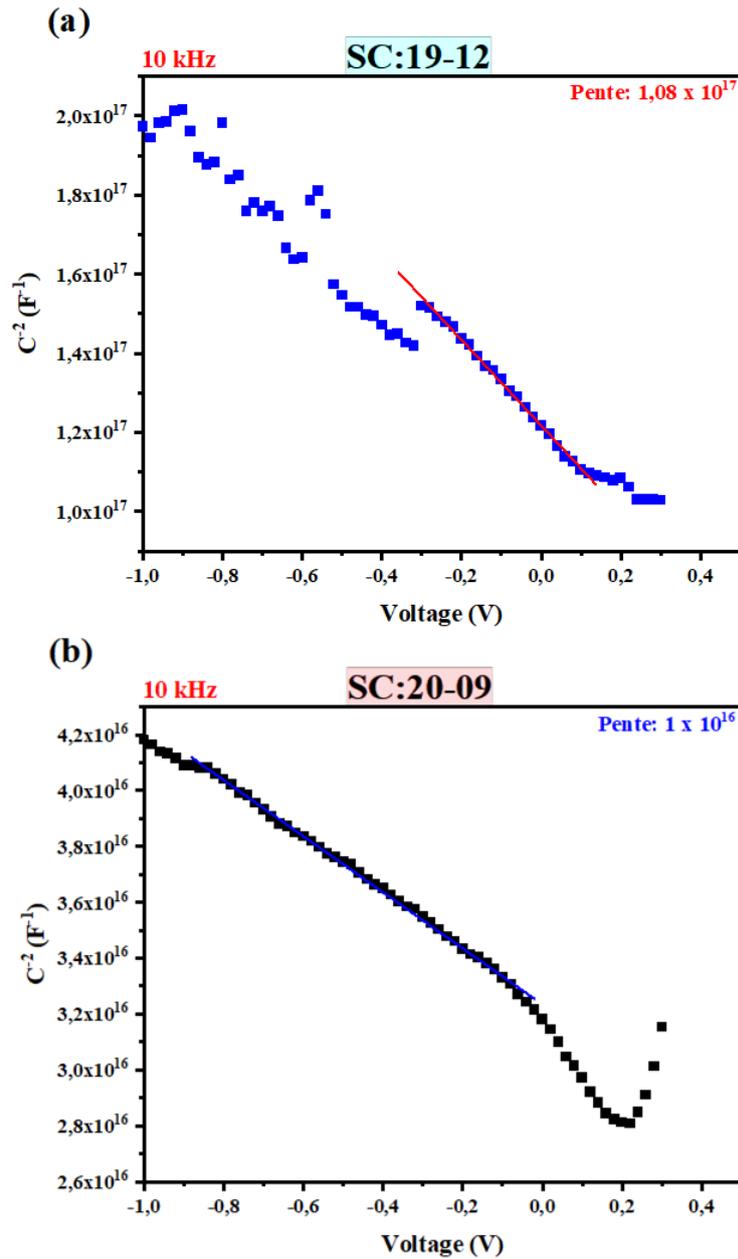


Figure VII.6 : Courbes C^2 vs V obtenues à partir des mesures $C-V$.

(a) SC :19-12, (b) SC :20-09

La Figure VII.6.a présente le graphe de C^2 vs V de la cellule solaire SC:19-12. Une région linéaire apparaît dans le graphe sur la plage de polarisation entre -0,3 à 0 V. D'après la relation 7.2, la pente à $1,08 \times 10^{17}$ donne une concentration de porteurs d'environ $2,85 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

La Figure VII .6.b présente le graphe C^{-2} vs V de la cellule solaire SC:20-09. Le graphique montre clairement qu'il existe deux pentes. La première se situe entre -0,8 et -0,2 V et la seconde se situe entre -0,1 et +0,1. Afin d'estimer la concentration moyenne des porteurs, seule la première pente est prise en compte. En effet, cette pente est située dans la région de polarisation inverse entre -0,8 et -0,2 V, ce qui donne plus d'informations sur la concentration de porteurs dans l'absorbeur en profondeur. Lorsque la tension de polarisation devient 0 V, la plage de la deuxième pente donne plus d'information sur la concentration en porteurs de la région supérieure de l'absorbeur proche de la zone de déplétion.

D'après la relation 7.2, la pente à 1×10^{16} donne une concentration de porteurs d'environ $3,08 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

On peut également utiliser les mesures C-V pour tracer le profil de la concentration de porteurs en fonction de la position à travers la zone de déplétion.

Le profil C- V peut être représenté en utilisant la formule précédente (VII.2) en fonction de la formule suivante (VII.3).

$$X_d = \frac{A \epsilon_0 \epsilon_s}{C} \quad (\text{VII.3})$$

$$N_{cv}(X_d) = \frac{-2}{e \epsilon_s \epsilon_0 A^2} \left[\frac{d(C^{-2})}{dV} \right]^{-1}$$

La concentration de porteurs (N_{cv}) et la zone de déplétion W peuvent être facilement extraites du tracé du profil à chaque tension V . Dans le cas idéal, les valeurs de N_{cv} estimées à partir du profil C-V sont les mêmes que les valeurs calculées à partir de la pente.

La Figure VII .7 montre le profil de concentration des porteurs des cellules solaires SC:19-12 et SC:20-09. À une tension de polarisation de 0 V, la concentration des porteurs estime le dopage de la couche absorbante (CZTS) près de la zone de déplétion. Le Tableau VII.2 résume les propriétés électriques obtenues à partir des mesures C-V (profil /pente) pour chaque dispositif.

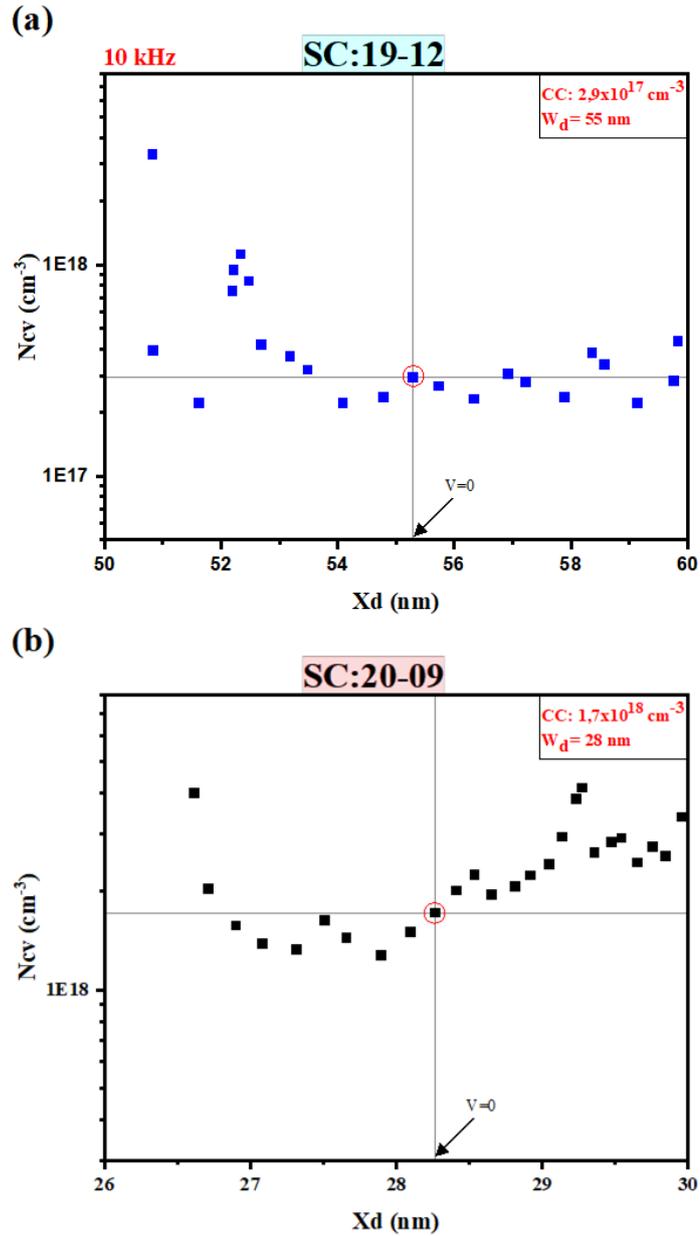


Figure VII.7 : Concentration des porteurs en profondeur dans les cellules solaires SC:19-12 et SC:20-09.

Cellule solaire	$N_{cv}^{(a)}$ (cm^{-3})	$W_p^{(a)}$ (nm)	$N_{cv}^{(b)}$ (cm^{-3})
SC :19-12	$2,9 \times 10^{17}$	55	$2,85 \times 10^{17}$
SC :20-09	$1,7 \times 10^{18}$	28	3×10^{18}

Tableau VII.2: Propriété électrique de SC:19-12 et SC:20-09. (a) à partir du profil de concentration des porteurs, (b) à partir de la courbe C^{-2} vs V .

D'après le profil de concentration de porteurs C-V, la concentration de porteurs dans l'échantillon SC:19-12 est d'environ $2,9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ce qui est assez similaire à la valeur calculée à partir de la courbe C^{-2} vs V. La largeur de la zone de déplétion est d'environ 55 nm à 0 V.

Pour l'échantillon SC:20-09, la concentration de porteurs est d'environ $1,7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-1}$ et la zone de déplétion est d'environ 28 nm à 0 V. La concentration de porteurs passe à environ $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ en polarisation inverse. Il est donc clair que la concentration de porteurs augmente en fonction de la déplétion dans l'absorbeur. De plus, ces valeurs sont assez proches des valeurs obtenues à partir de la courbe C^{-2} vs V.

Les largeurs de la zone de déplétion sont assez similaires à celles trouvées par les calculs effectués à partir de l'équation III.10 pour les échantillons SC:19-12 et SC:20-09. Cela confirme la validité du modèle de déplétion employé.

Ces résultats C-V justifient pourquoi le V_{oc} est plus élevé dans l'échantillon SC:19-12. Ceci est dû principalement au fait que dans l'échantillon SC:19-12 la zone de déplétion est plus grande et le dopage est plus faible par rapport à l'échantillon SC:20-09. Cependant, les deux échantillons présentent des concentrations de porteurs élevées qui devront être diminuées afin d'améliorer davantage l'efficacité. La plage de concentration de porteurs dans la plupart des cellules solaires à couches minces à haute efficacité se situe entre 10^{15} cm^{-3} et 10^{16} cm^{-3} .

Ainsi, l'amélioration du rendement observée dans la cellule solaire SC:20-09 est due à la stabilité de l'électrode ITO pendant le traitement thermique à des températures plus basses. Pour cette raison, le courant de court-circuit, la puissance et le rendement obtenus sont supérieurs à ceux obtenus dans la cellule solaire SC:19-12.

VII.2.2.3 Caractérisation de microstructure

La caractérisation microstructurale a été effectuée uniquement pour les cellules solaires optimisées SC:20-09. Une observation en surface arrière avant le dépôt d'or est menée, puis une observation en coupe transversale pour observer l'empilement des couches et la morphologie en profondeur.

La Figure VII .8 montre une vue en plan de la surface arrière de l'absorbeur CZTS. Cette image a été prise avec un microscope électronique à balayage (SEM) avec une tension d'accélération de 5k eV et un grossissement de x10k. La micrographie SEM indique la présence

de zones vides entre les grains au niveau de la surface arrière avec une qualité cristalline légèrement faible. Cela peut être dû au fait que la température de sulfuration est trop basse. En effet, la température de sulfuration habituelle des couches de CZTS dans la configuration classique des dispositifs est supérieure à 500 °C. Le processus de croissance de l'absorbeur dans le dispositif final à base d'ITO doit donc être amélioré afin de permettre la croissance de grains plus larges.

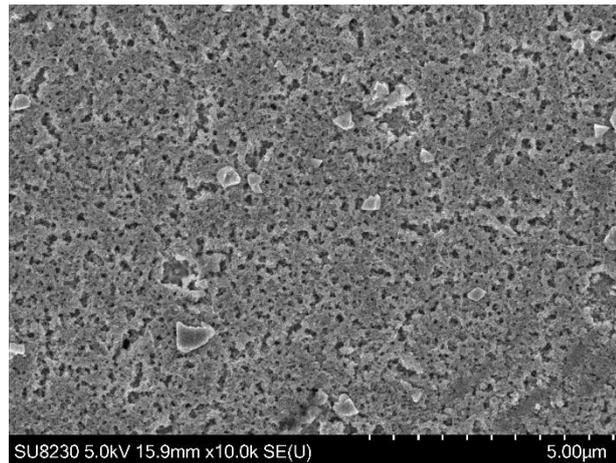


Figure VII .8 : Micrographie SEM de la surface arrière de l'absorbeur CZTS dans la cellule solaire finale SC :20-09.

La micrographie SEM de la surface arrière montre qu'il existe une petite cristallinité avec des zones vides entre les grains. Une telle morphologie entraîne des pertes de courant importantes dans la cellule solaire. Cependant, il est difficile de faire de telles affirmations en observant uniquement la surface arrière. Des images SEM en coupe transversale ont été réalisées afin de comprendre la croissance des grains de l'absorbeur en profondeur et d'observer la présence des autres couches dans le dispositif.

Les images SEM de la section transversale des cellules solaires sont présentées dans la Figure VII .9. Elles ont été obtenues avec différentes tensions d'accélération et grossissement.

La Figure VII .9.a présente un cliché SEM pris avec une tension d'accélération de 1kV et un grossissement x 30k. Ce cliché montre les différentes couches de la cellule solaire. La couche inférieure, d'une épaisseur de 100 nm environ, représente la couche d'ITO. Une autre couche au-dessus avec une épaisseur de 70 nm qui représente les couches de TiO₂ et de CdS. Enfin, une couche au-dessus de cette dernière avec une épaisseur de 1 µm qui représente la couche absorbante CZTS.

La Figure VII .9.b montre un cliché SEM pris à une tension d'accélération de 5kV et à un grossissement de x 40k. Les autres couches des cellules solaires sont invisibles, mais ce cliché montre une vue claire de la couche absorbante CZTS en profondeur. Contrairement à la vue plane de la surface arrière où on observe des zones vides entre les grains, dans la micrographie en coupe transversale, on n'observe pas beaucoup de zones vides entre les grains. Toutefois, une amélioration supplémentaire de la morphologie est toujours nécessaire pour minimiser les pertes au sein du dispositif.

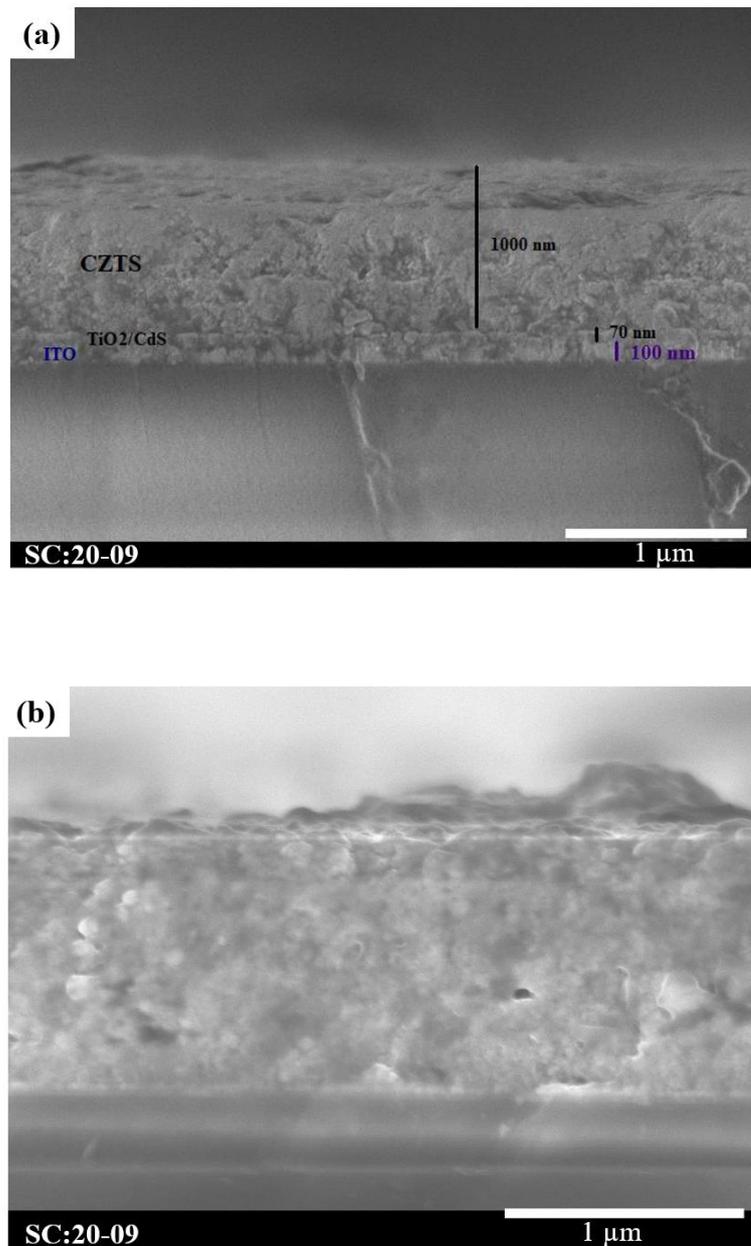


Figure VII .9 : Micrographie SEM en coupe transversale de la cellule solaire SC:20-09.

VII.2.3 Conclusion

Dans cette partie, des cellules solaires CZTS à superstrat en couche mince à base d'ITO ont été fabriquées. Au cours du processus d'optimisation, le rendement a été amélioré de 0,29% à 2,44 % à faible intensité lumineuse. Des caractérisations C-V ont été réalisées pour la première fois sur des cellules solaires CZTS à couche mince superstrat. Un niveau de dopage élevé a été déterminé pour les dispositifs optimisés, ainsi qu'une faible zone de déplétion. Cette étude a permis d'obtenir le rendement le plus élevé pour ce type de configuration.

VII.3 Cellules solaires superstrat de type CZTS sur substrat FTO

VII.3.1 Section expérimentale

VII.3.1.1 Réalisation des cellules solaires

Dans cette section, les substrats utilisés sont des substrats FTO non gravés d'Ossila. Les substrats sont gravés dans notre laboratoire sur les bords (étape 1, Figure VII .10). La poudre de zinc et l'acide chlorhydrique (HCl, 37 %) sont utilisés pour graver le FTO selon la procédure suivante : Tout d'abord, le masque est appliqué sur le FTO à l'aide d'un ruban adhésif résistant (Figure VII .10). La surface non masquée représente la zone à graver. La poudre de zinc est ensuite déposée sur la surface non masquée. Enfin, la solution de HCl est déposée sur le zinc. Ce procédé a été répété deux fois afin d'obtenir une résistance de quelques Mohms dans la zone non masquée. Toutes les autres étapes de la réalisation de la cellule solaire SC :20-01 sont effectuées de la même manière que pour SC :19-12 (chapitre VII.II). Cependant, ici la surface de chaque cellule de l'échantillon est plus large (0,15 cm²). L'échantillon est nommé SC:20-01. Le schéma ci-dessous représente toutes les étapes de la préparation.

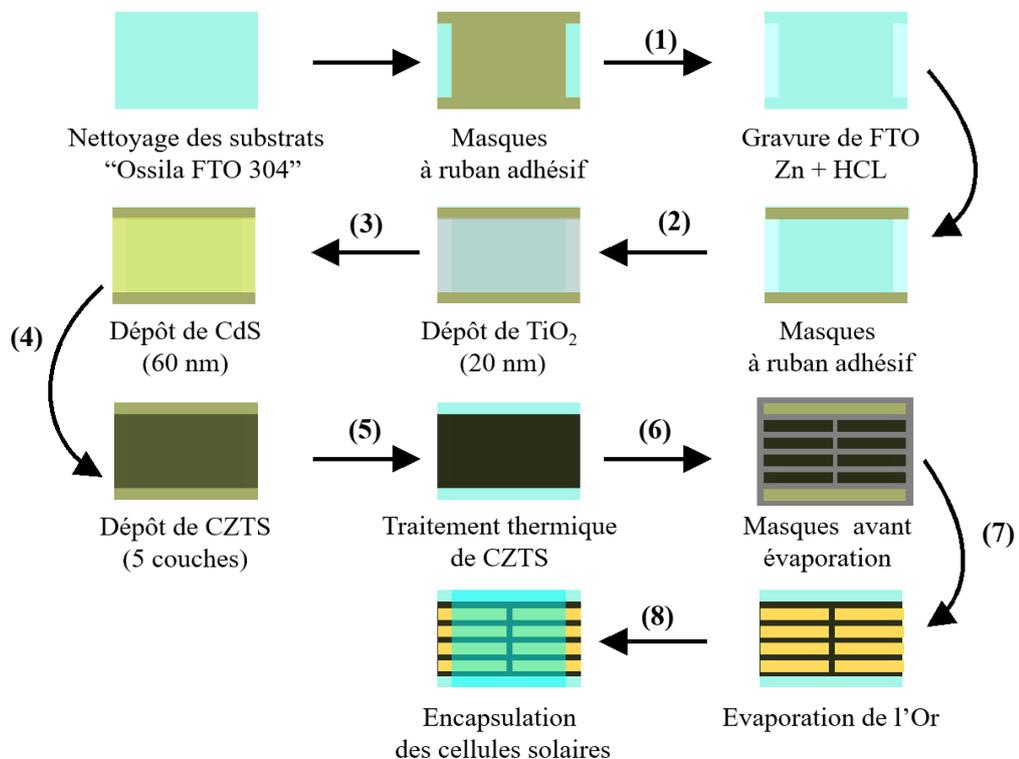


Figure VII .10 Les différentes étapes suivies pour la fabrication de cellules solaires en couches minces de type CZTS en configuration superstrat à base de FTO.

VII.3.1.2 Caractérisations

Les techniques de caractérisation employées sont les mêmes que dans le chapitre VII.II.

VII.3.2 Résultats et discussion

VII.3.2.1 Caractérisation I-V

Les courbes densité de courant/voltage (J-V) et puissance/voltage (P/V) sont tracées à partir des données de caractérisation I-V. La Figure VII .11 montre les courbes (J/V) dans l'obscurité et sous éclairage de 15mW/cm² ainsi que les courbes (P/V) pour l'échantillon SC :20-01.

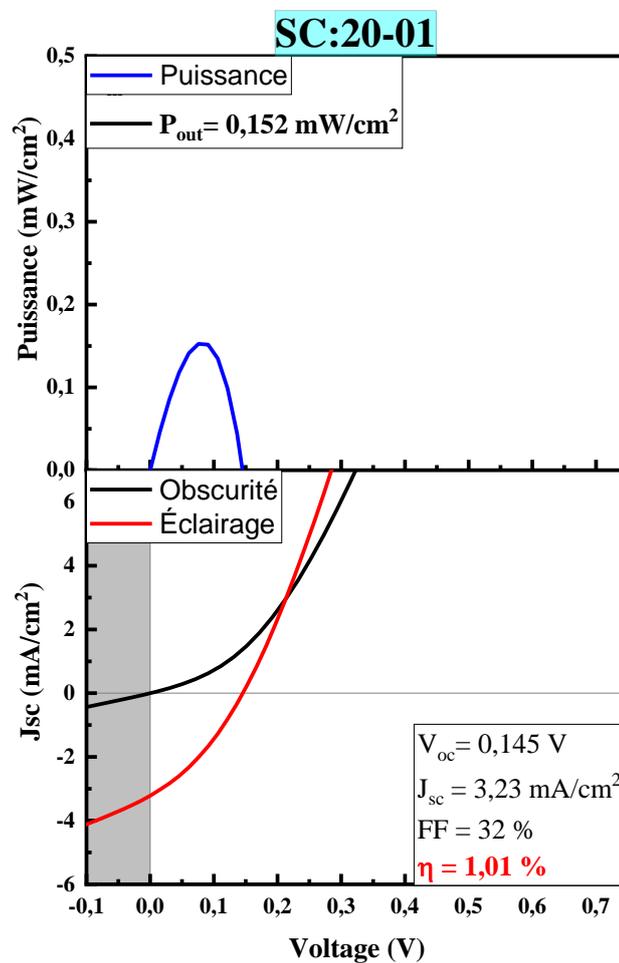


Figure VII .11 : Courbes J-V et P-V de la cellule solaire SC :20-01.

Tension de circuit ouvert V_{oc}

Le V_{oc} des cellules solaires SC:20.01 est d'environ 0,145 V. En comparant les cellules solaires réalisées dans les mêmes conditions sur ITO SC :19-12 (chapitre VII.II), le V_{oc} était d'environ 0,296 V. Il y a une grande déviation en V_{oc} entre les deux cellules. Cela peut être dû au mécanisme de diffusion différent dans les deux designs. Le substrat ITO permet la diffusion de l'In et du Na du substrat de verre vers l'absorbeur. Cependant, une analyse en profondeur de la composition chimique des deux échantillons est nécessaire pour conclure sur ce point.

Facteur de remplissage (FF) et densité de courant (J_{sc})

Le facteur de remplissage (FF) est d'environ 32% pour la cellule solaire SC:20-01. Il est assez similaire au FF obtenu pour la cellule solaire SC:12-19 préparée dans les mêmes conditions sur ITO où le FF était d'environ 33%. La valeur FF est aussi proche de celle obtenue par Lee et al (2021) dans leur record d'efficacité des cellules solaires CZTS superstrat à couche mince sur FTO, où le FF était de 35%.

La densité de courant (J_{sc}) est d'environ 3,23 mA/cm² pour la cellule solaire SC:20-01. En comparant la cellule solaire fabriquée dans les mêmes conditions sur ITO , où le J_{sc} était d'environ 2,70 mA/cm². Dans le cas des cellules solaires fabriquées sur FTO, le J_{sc} est plus important. Cela peut être dû au fait que la couche FTO est plus stable à des températures de recuit élevées.

Densité de puissance et efficacité

La densité de la puissance de sortie est d'environ 0,152 mW/cm² pour la cellule solaire SC:20-01. Comme la puissance d'entrée est de 15 mW/cm², l'efficacité maximale est d'environ 1,01 %.

La Figure VII .12 montre le rendement obtenu en comparaison avec les travaux représentatifs de la littérature sur les cellules solaires superstrat de type CZTS en couches minces basées sur FTO comme électrode [140,144,145]. Ce travail montre une efficacité comparable à celle des recherches représentatives sur cette configuration. Récemment, nous avons obtenu un rendement de 1,33% qui n'est pas présenté dans cette thèse (le point référencé tamin et al sur la Figure VII .12). Nous sommes en train d'optimiser certaines conditions afin de repousser le record actuel de cellules solaires superstrat de type CZTS à base d'électrode FTO.

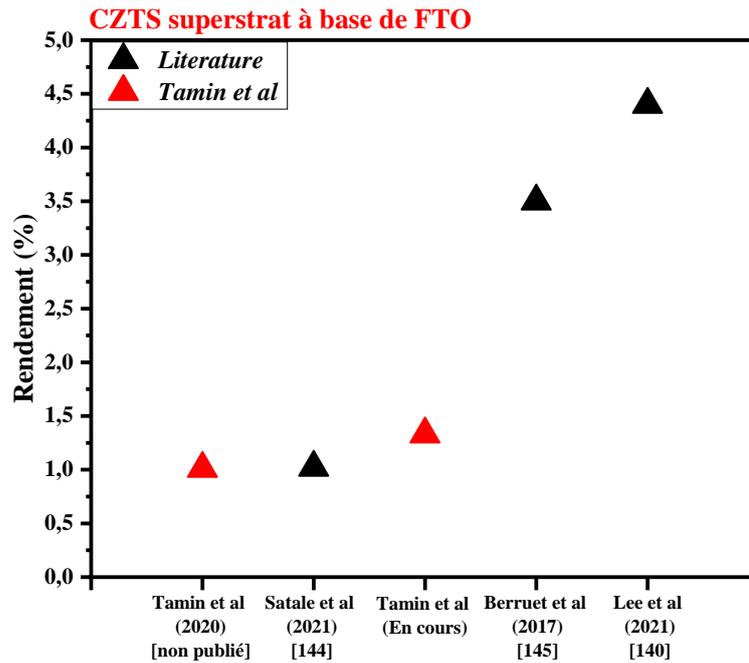


Figure VII .12 : Comparaison du rendement de nos cellules et des travaux existants dans la littérature sur les cellules solaires CZTS en couche mince dans la configuration de superstrat à base de FTO.

VII.3.2.2 Caractérisation C-V

Des mesures de capacité-tension (C-V) ont été effectuées avec une fréquence de 10 kHz et une tension de polarisation directe entre -1,0 et 0,3 V. Ces mesures ont été exploitées comme indiqué dans chapitre VII.II pour dériver la concentration moyenne des porteurs Na, le profil de concentration des porteurs de N_{cv} et la largeur de la zone de déplétion W_p .

La Figure VII .13 présente le graphe de C^{-2} vs V de la cellule solaire SC:20-01. Une région linéaire apparaît dans le graphe sur la plage de polarisation entre -0,8 à -0,2 V. D'après la relation 7.2, la pente à 5×10^{15} donne une concentration de porteurs d'environ $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur est assez similaire à celle obtenue pour la cellule solaire SC :19-12 préparé à la même température de sulfuration sur une électrode de ITO.

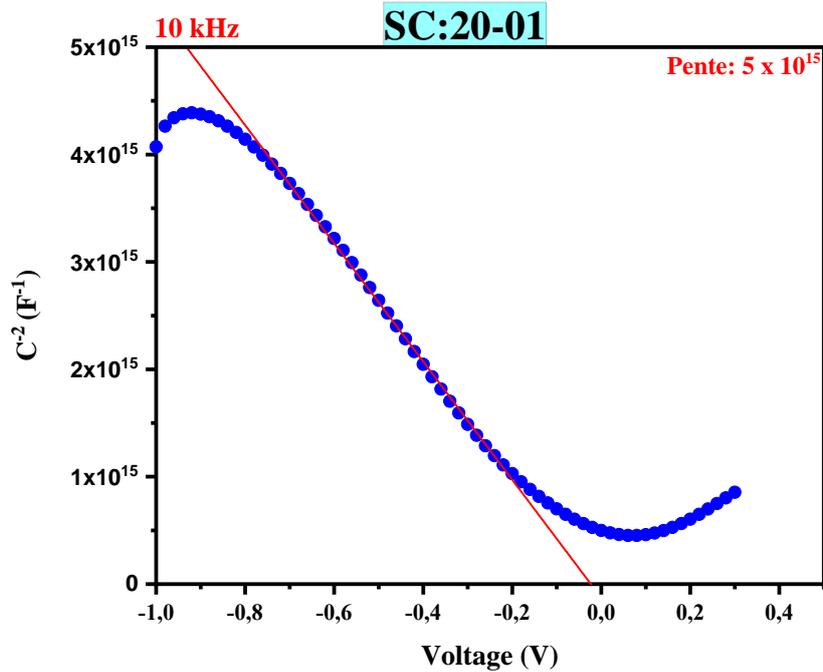


Figure VII .13 : Courbes C^{-2} vs V obtenues à partir des mesures C-V.

La Figure VII .14 montre le profil de concentration des porteurs de la cellule solaire SC:20-01.

D'après les profils capacité-tension (C-V) de la Figure VII -14, la concentration de porteurs est d'environ $4,13 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et la région de déplétion est d'environ 410 nm à 0 V. La concentration de porteurs diminue à environ $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ en polarisation inverse. Il est donc clair dans le cas de cet échantillon que la concentration de porteurs diminue en fonction de la déplétion dans l'absorbeur. Par ailleurs, ces valeurs sont identiques à celles obtenues à partir de la courbe C^{-2} vs V.

Contrairement à l'échantillon SC :19-12 pour lequel les résultats entre évaluation directe de W_d à partir du dopage moyen et les valeurs différentielles obtenues à partir de profil C-V sont cohérents et valident le modèle de dépouillement utilisé, dans cet échantillon SC :20-01, l'extraction différentielle de W_d à partir du profil C-V et l'extraction à partir du dopage moyen (pente $1/C^2$) montre une différence significative qui indique que le modèle de la diode Schottky utilisée dans ce dépouillement n'est plus correct, observation qui a déjà été observée dans la littérature sur les cellules solaires CZTSSe [146].

La concentration de porteurs du SC:20-01 est similaire à celle du SC:19-12 sur ITO. Cependant, la concentration près de l'interface pour SC :20-01 est plus élevée que dans l'absorbeur. Cela peut être dû à la présence d'une concentration élevée de défauts accepteurs à l'hétéro-interface absorbeur/tampon. Ces défauts peuvent limiter le V_{oc} . D'autres techniques de caractérisation sont requises pour justifier le faible V_{oc} de cet échantillon, telles que la détermination de l'énergie d'activation.

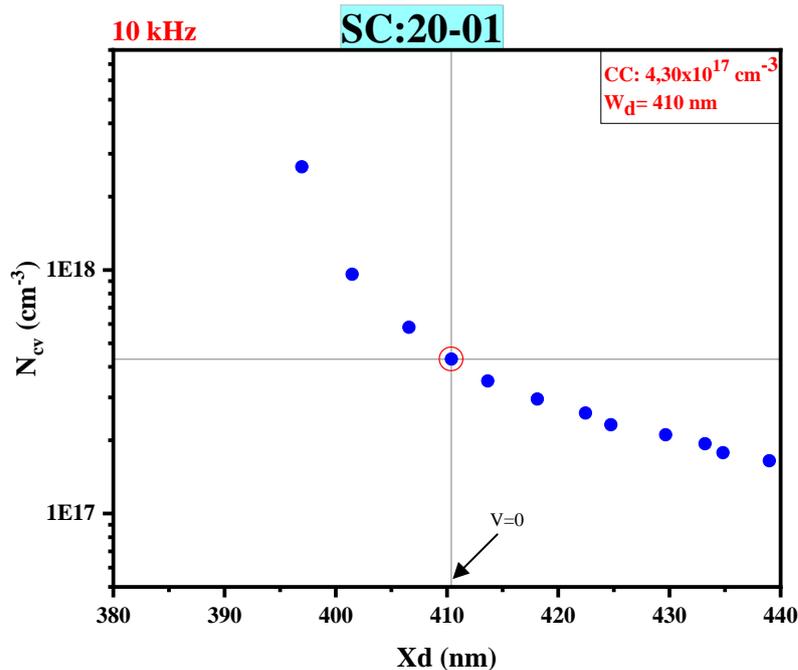


Figure VII .14 : Concentration des porteurs en profondeur dans la cellules solaire SC :20-01.

VII.3.2.3 Caractérisation de microstructure

La Figure VII .15 montre une image SEM prise avec une tension d'accélération de 3kV et un grossissement de x 30k. Cette image montre les différentes couches de la cellule solaire SC :20-01.

La couche inférieure, d'une épaisseur d'environ 400 nm, représente la couche de FTO. Une autre couche fine qui représente les couches de TiO_2 et de CdS. Enfin, une couche au-dessus de cette dernière d'une épaisseur d'environ 1 μm qui représente la couche absorbante CZTS.

D'après l'analyse de la section transversale du dispositif, on observe une bonne adhésion entre les couches. Dans l'absorbeur, aucun espace n'est visible entre les grains.

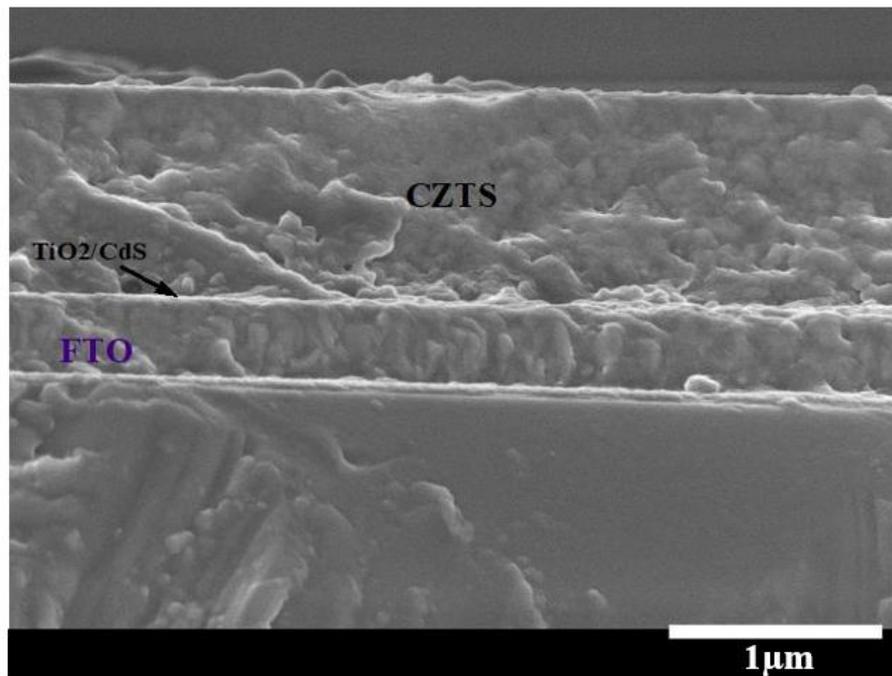


Figure VII .15 : Micrographie SEM en coupe transversale de la cellule solaire SC:20-01.

VII.3.3 Conclusion

Dans cette section, des cellules solaires CZTS à couches minces sur substrat FTO ont été fabriquées. Des caractérisations C-V ont été réalisées pour la première fois sur des cellules solaires CZTS à couches minces de type superstrat. Un niveau de porteurs de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ est relevé. Cette étude a permis d'obtenir un rendement de 1,01 %, qui est loin du rendement maximal obtenu dans la littérature avec ce type de cellules solaires. Cependant, ce rendement est potentiellement améliorable selon les perspectives que l'on peut tirer de cette étude.

VII.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la configuration de cellules solaires superstrat à couche mince en utilisant des électrodes à base de ITO et de FTO.

Un rendement de 2,44 % est atteint grâce à l'optimisation du design et de la température de traitement thermique des cellules solaires à base d'ITO. Ce rendement représente le record d'efficacité pour ce type de dispositifs.

La cellule solaire à base de FTO présente un rendement de 1,03 %. Des mesures C-V ont été effectuées pour la première fois sur des cellules solaires CZTS en configuration superstrat. Le dispositif à base de FTO nécessite des études plus détaillées afin de déterminer le modèle requis pour les analyses C-V. Un fort potentiel d'amélioration de son rendement est possible.

L'optimisation du rendement de ce type de cellules solaires offre davantage de possibilités pour son utilisation dans les applications photovoltaïques intérieures, les systèmes photovoltaïques intégrés aux bâtiments et aux produits (BIPV et PIPV) et les cellules solaires tandem à haut rendement.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Travaux réalisés

L'objectif principal de cette thèse est de comprendre les raisons du faible rendement des cellules solaires kesterite. Puis de mettre en place un programme de travail expérimental et théorique afin de remédier certains problèmes limitant le rendement des cellules solaires kesterite. Dans ce contexte, les principaux travaux réalisés portent sur le développement des absorbeurs par voie chimique, l'ingénierie des interfaces avant et arrière, et l'intégration de ces absorbeurs dans des cellules solaires semi-transparentes avec une nouvelle configuration.

Tout d'abord, sur la base d'une importante analyse bibliographique approfondie, nous avons pu établir et analyser les problèmes et obstacles théoriques. Ainsi, nous avons pu définir des lignes directrices claires pour développer des cellules solaires à couches minces à base de kesterite par des approches originales.

Le premier objectif de cette thèse est d'obtenir des couches minces pures de kesterite avec une phase pure et des états d'oxydation propres. Nous avons commencé par optimiser la solution de dépôt et le système de traitement thermique. Ainsi, des couches minces de CZTS ont été déposées avec succès par dépôt par spin coating à partir d'une solution sol-gel. Les résultats de la caractérisation montrent que les films minces de CZTS déposés par spin coating et sulfurés à 520 °C avec du soufre solide sous atmosphère d'azote, ont une structure de kesterite pure de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ avec des états d'oxydation appropriés. La largeur de bande interdite de 1,4 eV et le coefficient d'absorption supérieur à 10^4 cm^{-1} semblent idéaux pour une couche absorbante dans les cellules solaires.

Le second objectif est d'estimer expérimentalement l'alignement des bandes à l'hétérojonction tampon-absorbeur. Après optimisation des paramètres de dépôt de la couche tampon, nous avons réalisé une hétérojonction CdS-CZTS. Nous avons pu mesurer directement l'offset de bande de valence et estimer l'alignement des bandes sur l'hétéro-interface CdS/CZTS en utilisant la spectroscopie XPS et UV/Visible. Dans la plupart des cas, la méthode la plus utilisée pour estimer l'alignement de la bande et l'hétéro-interface dans la littérature est la méthode indirecte. Dans ces travaux, la position de la bande de valence dans les matériaux en profondeur et à l'interface a été mesurée de manière directe par XPS. D'après les résultats obtenus, un alignement de bande négative de type falaise CBO a été obtenu. Ces résultats valident certains travaux théoriques et expérimentaux qui ont rapporté une falaise comme CBO pour l'hétérojonction CdS-CZTS. Toujours à partir de ces résultats, nous avons constaté que la

diffusion du Cd à partir de la couche tampon améliore la bande de conduction en minimisant la valeur négative du CBO. Cette amélioration peut être due à la substitution partielle de Zn par du Cd dans la région supérieure de l'absorbeur. Toujours selon les résultats de nos travaux, nous utilisons maintenant une nouvelle stratégie de substitution partielle de Zn par Mn et Cd afin de confirmer si la substitution améliore l'alignement des bandes aux hétérojonctions absorbeur-tampon. Cette stratégie nous a permis pour la première fois dans le cas des cellules solaires CZTS, d'obtenir un alignement de bande optimal avec un offset de bande de conduction positif (Spike-like CBO) .

L'objectif final est de fabriquer un prototype de cellule solaire avec une nouvelle conception de contact arrière. La configuration du superstrat a été étudiée. Des cellules solaires à couches minces de type superstrat employant des électrodes en ITO et FTO ont été développées. Un rendement de 2,44 % a été obtenu en optimisant la conception et la température de traitement thermique des cellules solaires à base d'ITO. Ce résultat représente le rendement record pour ce type de dispositif. Dans le cas de la cellule solaire à base de FTO, le rendement obtenu est de 1,03 %. Pour la première fois, des mesures C-V ont été effectuées sur des cellules solaires CZTS dans une configuration de superstrat. Un grand potentiel d'amélioration de son efficacité est possible.

Perspectives

Sur la base des connaissances actuelles, le contrôle des défauts dans l'absorbeur, l'amélioration de l'hétérojonction et l'exploration de nouvelles conceptions de dispositifs sont des pistes intéressantes pour développer des cellules solaires de type kesterite à haute efficacité.

Au niveau de l'absorbeur, il est essentiel de mieux comprendre les défauts, d'identifier les défauts défavorables et leurs influences sur le déficit en V_{oc} . Il est aussi important de développer des solutions plus efficaces pour réduire les défauts et les fluctuations de potentiel associées. Dans cette perspective, la substitution partielle et/ou complète des cations dans l'absorbeur devrait minimiser les fluctuations de potentiel et les défauts liés au désordre Cu-Zn. De même le dopage avec des ions alcalins tels que Li^+ et Na^+ pourrait être une solution intéressante pour diminuer les pertes en V_{oc} .

Au niveau de l'hétérojonction, il est essentiel de développer une couche tampon sans cadmium qui devra être adaptée à la structure de bandes de l'absorbeur kesterite. Le

développement de couches tampons alternatives au CdS, telles que Zn(O,S) ou (Zn,Sn)O, avec des compositions chimiques contrôlées, pourrait conduire à la formation d'un CBO optimale. Il est également essentiel de développer des études plus poussées sur l'alignement des bandes à l'hétéro-interface absorbeur/tampon. Le couplage des mesures de la position de la bande de valence par PES (spectroscopie de photoémission) et de la position de la bande de conduction par IPES (spectroscopie de photoémission inverse) peut servir à déterminer l'alignement réel des bandes au niveau de l'hétéro-interface.

Au niveau du dispositif, il est important de mener des recherches plus approfondies sur la configuration superstrat afin d'en améliorer l'efficacité. Ces travaux pourraient aborder le traitement de l'absorbeur afin de grossir les grains pendant la sulfuration à faible température. Également il pourraient aborder le développement de nouvelles couches de transport d'électrons et de trous afin d'assurer une extraction de charges efficace. En outre, il est intéressant de développer des contacts arrière transparents afin d'ouvrir la voie à l'application industrielle de ces configurations de dispositifs, par exemple dans les systèmes photovoltaïques intégrés aux bâtiments et les systèmes photovoltaïques intégrés aux produits (BIPV et PIPV).

Bibliographie

- [1] L.M. Fraas, History of Solar Cell Development, in: *Low-Cost Solar Electric Power*, Springer International Publishing, Cham, 2014: pp. 1–12. https://doi.org/10.1007/978-3-319-07530-3_1.
- [2] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power, *Journal of Applied Physics*. 25 (1954) 676–677. <https://doi.org/10.1063/1.1721711>.
- [3] F. Liu, Q. Zeng, J. Li, X. Hao, A. Ho-Baillie, J. Tang, M.A. Green, Emerging inorganic compound thin film photovoltaic materials: Progress, challenges and strategies, *Materials Today*. 41 (2020) 120–142. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.09.002>.
- [4] M. Jeong, I.W. Choi, E.M. Go, Y. Cho, M. Kim, B. Lee, S. Jeong, Y. Jo, H.W. Choi, J. Lee, J.-H. Bae, S.K. Kwak, D.S. Kim, C. Yang, Stable perovskite solar cells with efficiency exceeding 24.8% and 0.3-V voltage loss, *Science*. 369 (2020) 1615–1620. <https://doi.org/10.1126/science.abb7167>.
- [5] M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, Solar cell efficiency tables (version 57), *Prog Photovolt Res Appl*. 29 (2021) 3–15. <https://doi.org/10.1002/pip.3371>.
- [6] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%, *Nat Energy*. 2 (2017) 17032. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.32>.
- [7] T. Kirchartz, U. Rau, Introduction to Thin-Film Photovoltaics, in: *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*, John Wiley & Sons, Ltd, n.d.: pp. 1–32. <https://doi.org/10.1002/9783527636280.ch1>.
- [8] C. Tamin, D. Chaumont, O. Heintz, R. Chassagnon, A. Leray, N. Geoffroy, M. Guerineau, M. Adnane, Investigation of absorber and heterojunction in the pure sulphide kesterite, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.05.004>.
- [9] S. Chen, A. Walsh, X.-G. Gong, S.-H. Wei, Classification of Lattice Defects in the Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Earth-Abundant Solar Cell Absorbers, *Adv. Mater.* 25 (2013) 1522–1539. <https://doi.org/10.1002/adma.201203146>.
- [10] J. Li, D. Wang, X. Li, Y. Zeng, Y. Zhang, Cation Substitution in Earth-Abundant Kesterite Photovoltaic Materials, *Adv. Sci.* 5 (2018) 1700744. <https://doi.org/10.1002/advs.201700744>.
- [11] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi, Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1301465. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301465>.
- [12] J. Li, Y. Huang, J. Huang, G. Liang, Y. Zhang, G. Rey, F. Guo, Z. Su, H. Zhu, L. Cai, K. Sun, Y. Sun, F. Liu, S. Chen, X. Hao, Y. Mai, M.A. Green, Defect Control for 12.5% Efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Kesterite Thin-Film Solar Cells by Engineering of Local Chemical Environment, *Adv. Mater.* 32 (2020) 2005268. <https://doi.org/10.1002/adma.202005268>.

- [13] C. Yan, J. Huang, K. Sun, S. Johnston, Y. Zhang, H. Sun, A. Pu, M. He, F. Liu, K. Eder, L. Yang, J.M. Cairney, N.J. Ekins-Daukes, Z. Hameiri, J.A. Stride, S. Chen, M.A. Green, X. Hao, Cu₂ZnSnS₄ solar cells with over 10% power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment, *Nat Energy*. 3 (2018) 764–772. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0206-0>.
- [14] S. Schorr, Crystallographic Aspects of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS), in: K. Ito (Ed.), *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 2015: pp. 53–74. <https://doi.org/10.1002/9781118437865.ch3>.
- [15] S. Schorr, The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 95 (2011) 1482–1488. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.01.002>.
- [16] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, (n.d.) 11.
- [17] J.-F. Guillemoles, T. Kirchartz, D. Cahen, U. Rau, Guide for the perplexed to the Shockley–Queisser model for solar cells, *Nat. Photonics*. 13 (2019) 501–505. <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0479-2>.
- [18] A. Redinger, S. Siebentritt, Loss Mechanisms in Kesterite Solar Cells, in: K. Ito (Ed.), *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 2015: pp. 363–386. <https://doi.org/10.1002/9781118437865.ch16>.
- [19] M. Grossberg, J. Krustok, C.J. Hages, D.M. Bishop, O. Gunawan, R. Scheer, S.M. Lyam, H. Hempel, S. Levenco, T. Unold, The electrical and optical properties of kesterites, *J. Phys. Energy*. 1 (2019) 044002. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab29a0>.
- [20] S. Giraldo, M. Placidi, E. Saucedo, Kesterite: New Progress Toward Earth-Abundant Thin-Film Photovoltaic, in: *Advanced Micro- and Nanomaterials for Photovoltaics*, Elsevier, 2019: pp. 93–120. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814501-2.00005-0>.
- [21] O. Gunawan, T. Gokmen, D.B. Mitzi, Suns- V_{OC} characteristics of high performance kesterite solar cells, *Journal of Applied Physics*. 116 (2014) 084504. <https://doi.org/10.1063/1.4893315>.
- [22] O. Gunawan, Y. Virgus, K.F. Tai, A parallel dipole line system, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 062407. <https://doi.org/10.1063/1.4907931>.
- [23] O. Gunawan, S.R. Pae, D.M. Bishop, Y. Virgus, J.H. Noh, N.J. Jeon, Y.S. Lee, X. Shao, T. Todorov, D.B. Mitzi, B. Shin, Carrier-resolved photo-Hall effect, *Nature*. (2019). <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1632-2>.
- [24] J.J. Scragg, Studies of Cu₂ZnSnS₄ films prepared by sulfurisation of electrodeposited precursors, (n.d.) 263.
- [25] T.J. Huang, X. Yin, G. Qi, H. Gong, CZTS-based materials and interfaces and their effects on the performance of thin film solar cells: CZTS-based materials and interfaces and their effects on the performance of thin film solar cells, *Phys. Status Solidi RRL*. 08 (2014) 735–762. <https://doi.org/10.1002/pssr.201409219>.
- [26] M. Kumar, A. Dubey, N. Adhikari, S. Venkatesan, Q. Qiao, Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS–Se solar cells, *Energy Environ. Sci*. 8 (2015) 3134–3159. <https://doi.org/10.1039/C5EE02153G>.

- [27] G. Chen, W. Wang, J. Zhang, S. Chen, Z. Huang, Formation mechanism of secondary phases in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ growth under different copper content, *Materials Letters*. 186 (2017) 98–101. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.090>.
- [28] J.J.S. Scragg, L. Choubrac, A. Lafond, T. Ericson, C. Platzer-Björkman, A low-temperature order-disorder transition in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 041911. <https://doi.org/10.1063/1.4863685>.
- [29] T. Gokmen, O. Gunawan, T.K. Todorov, D.B. Mitzi, Band tailing and efficiency limitation in kesterite solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 103506. <https://doi.org/10.1063/1.4820250>.
- [30] J. Li, Z.-K. Yuan, S. Chen, X.-G. Gong, S.-H. Wei, Effective and Noneffective Recombination Center Defects in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: Significant Difference in Carrier Capture Cross Sections, *Chem. Mater.* 31 (2019) 826–833. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03933>.
- [31] J. Li, Y. Huang, J. Huang, G. Liang, Y. Zhang, G. Rey, F. Guo, Z. Su, X. You, H. Zhu, L. Cai, K. Sun, Y. Sun, S. Chen, X. Hao, Y. Mai, M.A. Green, Defect Control for 12.5% Efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Kesterite Thin-Film Solar Cells by Engineering of Local Chemical Environment, *SSRN Journal*. (2020). <https://doi.org/10.2139/ssrn.3542579>.
- [32] K.P. Musselman, K. Poorkazem, Fundamental Understanding of Solar Cells, in: *Advanced Micro- and Nanomaterials for Photovoltaics*, Elsevier, 2019: pp. 1–17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814501-2.00001-3>.
- [33] U. Rau, H.W. Schock, Electronic properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ heterojunction solar cells—recent achievements, current understanding, and future challenges, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 69 (1999) 131–147. <https://doi.org/10.1007/s003390050984>.
- [34] A. Crovetto, O. Hansen, What is the band alignment of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ solar cells?, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 169 (2017) 177–194. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.05.008>.
- [35] T. Minemoto, T. Matsui, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Uenoyama, 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*. (2001) 6.
- [36] U. Rau, M. Schmidt, Electronic properties of $\text{ZnO/CdS/CuIn,Ga,Se}_2$ solar cells — aspects of heterojunction formation, (2001) 6.
- [37] X. Liu, Y. Feng, H. Cui, F. Liu, X. Hao, G. Conibeer, D.B. Mitzi, M. Green, The current status and future prospects of kesterite solar cells: a brief review: Kesterite solar cells, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 24 (2016) 879–898. <https://doi.org/10.1002/pip.2741>.
- [38] A. Crovetto, Estimating complete band diagrams of non-ideal heterointerfaces by combining ellipsometry and photoemission spectroscopy, *Journal of Applied Physics*. 124 (2018) 085302. <https://doi.org/10.1063/1.5034774>.
- [39] C. Yan, F. Liu, N. Song, B.K. Ng, J.A. Stride, A. Tadich, X. Hao, Band alignments of different buffer layers (CdS , $\text{Zn}(\text{O,S})$, and In_2S_3) on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 173901. <https://doi.org/10.1063/1.4873715>.
- [40] M. Bär, B.-A. Schubert, B. Marsen, R.G. Wilks, S. Pookpanratana, M. Blum, S. Krause, T. Unold, W. Yang, L. Weinhardt, C. Heske, H.-W. Schock, Cliff-like conduction band

- offset and KCN-induced recombination barrier enhancement at the CdS/Cu₂ZnSnS₄ thin-film solar cell heterojunction, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 222105. <https://doi.org/10.1063/1.3663327>.
- [41] R. Haight, A. Barkhouse, O. Gunawan, B. Shin, M. Copel, M. Hopstaken, D.B. Mitzi, Band alignment at the Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄/CdS interface, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 253502. <https://doi.org/10.1063/1.3600776>.
- [42] S. Tajima, K. Kataoka, N. Takahashi, Y. Kimoto, T. Fukano, M. Hasegawa, H. Hazama, Direct measurement of band offset at the interface between CdS and Cu₂ZnSnS₄ using hard X-ray photoelectron spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 243906. <https://doi.org/10.1063/1.4850235>.
- [43] J. Li, Q. Du, W. Liu, G. Jiang, X. Feng, W. Zhang, J. Zhu, C. Zhu, The band offset at CdS/Cu₂ZnSnS₄ heterojunction interface, *Electron. Mater. Lett.* 8 (2012) 365–367. <https://doi.org/10.1007/s13391-012-2023-0>.
- [44] A. Santoni, F. Biccari, C. Malerba, M. Valentini, R. Chierchia, A. Mittiga, Valence band offset at the CdS/Cu₂ZnSnS₄ interface probed by x-ray photoelectron spectroscopy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 175101. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/17/175101>.
- [45] Z.-Y. Dong, Y.-F. Li, B. Yao, Z.-H. Ding, G. Yang, R. Deng, X. Fang, Z.-P. Wei, L. Liu, An experimental and first-principles study on band alignments at interfaces of Cu₂ZnSnS₄/CdS/ZnO heterojunctions, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 075304. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/7/075304>.
- [46] H.-J. Chen, S.-W. Fu, S.-H. Wu, T.-C. Tsai, H.-T. Wu, C.-F. Shih, Structural and photoelectron spectroscopic studies of band alignment at the Cu₂ZnSnS₄/CdS heterojunction with slight Ni doping in Cu₂ZnSnS₄, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49 (2016) 335102. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/33/335102>.
- [47] C. Tamin, D. Chaumont, O. Heintz, M. Adnane, Estimation of band alignment at CdS/Cu₂ZnSnS₄ hetero-interface by direct XPS measurements, *Surf Interface Anal.* (2020) sia.6881. <https://doi.org/10.1002/sia.6881>.
- [48] X. Cui, K. Sun, J. Huang, C.-Y. Lee, C. Yan, H. Sun, Y. Zhang, F. Liu, Md.A. Hossain, Y. Zakaria, L.H. Wong, M. Green, B. Hoex, X. Hao, Enhanced Heterojunction Interface Quality To Achieve 9.3% Efficient Cd-Free Cu₂ZnSnS₄ Solar Cells Using Atomic Layer Deposition ZnSnO Buffer Layer, *Chem. Mater.* 30 (2018) 7860–7871. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03398>.
- [49] X. Hao, K. Sun, C. Yan, F. Liu, J. Huang, A. Pu, M. Green, Large Voc improvement and 9.2% efficient pure sulfide Cu₂ZnSnS₄ solar cells by heterojunction interface engineering, in: 2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), IEEE, Portland, OR, USA, 2016: pp. 2164–2168. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2016.7750017>.
- [50] K. Sun, C. Yan, F. Liu, J. Huang, F. Zhou, J.A. Stride, M. Green, X. Hao, Over 9% Efficient Kesterite Cu₂ZnSnS₄ Solar Cell Fabricated by Using Zn_{1-x}Cd_xS Buffer Layer, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1600046. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600046>.
- [51] S. Giraldo, M. Placidi, E. Saucedo, Kesterite: New Progress Toward Earth-Abundant Thin-Film Photovoltaic, in: *Advanced Micro- and Nanomaterials for Photovoltaics*, Elsevier, 2019: pp. 93–120. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814501-2.00005-0>.

- [52] J.J. Scragg, T. Kubart, J.T. Wätjen, T. Ericson, M.K. Linnarsson, C. Platzer-Björkman, Effects of Back Contact Instability on Cu₂ZnSnS₄ Devices and Processes, *Chem. Mater.* 25 (2013) 3162–3171. <https://doi.org/10.1021/cm4015223>.
- [53] C. Malerba, M. Valentini, A. Mittiga, Cation Disorder In Cu₂ZnSnS₄ Thin Films: Effect On Solar Cell Performances, *Sol. RRL.* 1 (2017) 1700101. <https://doi.org/10.1002/solr.201700101>.
- [54] C. Platzer-Björkman, N. Barreau, M. Bär, L. Choubrac, L. Grenet, J. Heo, T. Kubart, A. Mittiga, Y. Sanchez, J. Scragg, S. Sinha, M. Valentini, Back and front contacts in kesterite solar cells: state-of-the-art and open questions, *Journal of Physics: Energy.* 1 (2019) 044005. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab3708>.
- [55] W. Li, J. Chen, H. Cui, F. Liu, X. Hao, Inhibiting MoS₂ formation by introducing a ZnO intermediate layer for Cu₂ZnSnS₄ solar cells, *Materials Letters.* 130 (2014) 87–90. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.089>.
- [56] X. Liu, H. Cui, W. Li, N. Song, F. Liu, G. Conibeer, X. Hao, Improving Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) solar cell performance by an ultrathin ZnO intermediate layer between CZTS absorber and Mo back contact: Improving Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) solar cell performance by an ultrathin ZnO intermediate layer between CZTS absorber and Mo back contact, *Phys. Status Solidi RRL.* 8 (2014) 966–970. <https://doi.org/10.1002/pssr.201409052>.
- [57] F. Liu, K. Sun, W. Li, C. Yan, H. Cui, L. Jiang, X. Hao, M.A. Green, Enhancing the Cu₂ZnSnS₄ solar cell efficiency by back contact modification: Inserting a thin TiB₂ intermediate layer at Cu₂ZnSnS₄/Mo interface, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 051105. <https://doi.org/10.1063/1.4863736>.
- [58] H. Cui, X. Liu, F. Liu, X. Hao, N. Song, C. Yan, Boosting Cu₂ZnSnS₄ solar cells efficiency by a thin Ag intermediate layer between absorber and back contact, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 041115. <https://doi.org/10.1063/1.4863951>.
- [59] W. Li, X. Liu, H. Cui, S. Huang, X. Hao, The role of Ag in (Ag,Cu)₂ZnSnS₄ thin film for solar cell application, *Journal of Alloys and Compounds.* 625 (2015) 277–283. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.136>.
- [60] C. Yan, J. Huang, K. Sun, Y. Zhang, M.A. Green, X. Hao, Efficiency Improvement of High Band Gap Cu₂ZnSnS₄ Solar Cell Achieved by Silver Incorporation, in: 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC), IEEE, Waikoloa Village, HI, 2018: pp. 3709–3711. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2018.8547906>.
- [61] J. Ge, Y. Yu, W. Ke, J. Li, X. Tan, Z. Wang, J. Chu, Y. Yan, Improved Performance of Electroplated CZTS Thin-Film Solar Cells with Bifacial Configuration, *ChemSusChem.* 9 (2016) 2149–2158. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600440>.
- [62] I. Becerril-Romero, D. Sylla, M. Placidi, Y. Sánchez, J. Andrade-Arvizu, V. Izquierdo-Roca, M. Guc, A. Pérez-Rodríguez, S. Grini, L. Vines, B. Pusay, R. Almache, J. Puigdollers, P. Pistor, E. Saucedo, M. Espíndola-Rodríguez, Transition-Metal Oxides for Kesterite Solar Cells Developed on Transparent Substrates, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 33656–33669. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c06992>.
- [63] K.S. Prashant, L.F. Michael, A. Tiwari, A Study of Increased Resistivity of FTO Back Contact for CZTS Based Absorber Material Grown by Electrodeposition-Annealing Route, *MRS Online Proceedings Library.* 1315 (2011) 705. <https://doi.org/10.1557/opl.2011.776>.

- [64] M. Espindola-Rodriguez, D. Sylla, Y. Sánchez, F. Oliva, S. Grini, M. Neuschitzer, L. Vines, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, M. Placidi, Bifacial Kesterite Solar Cells on FTO Substrates, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5 (2017) 11516–11524. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02797>.
- [65] J. Ge, J. Chu, J. Jiang, Y. Yan, P. Yang, Characteristics of In-Substituted CZTS Thin Film and Bifacial Solar Cell, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 21118–21130. <https://doi.org/10.1021/am505980n>.
- [66] E. Ojeda-Durán, K. Monfil-Leyva, J. Andrade-Arvizu, I. Becerril-Romero, Y. Sánchez, R. Fonoll-Rubio, M. Guc, Z.J. Li-Kao, J.A. Luna-López, E. Saucedo, High efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells over FTO substrates and their CZTS/CdS interface passivation *via* thermal evaporation of Al_2O_3 , *J. Mater. Chem. C.* 9 (2021) 5356–5361. <https://doi.org/10.1039/D1TC00880C>.
- [67] Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques, (n.d.). <https://www.ossila.com/pages/spin-coating> (accessed June 10, 2021).
- [68] S. Schorr, C. Stephan, T. Törndahl, R. Gunder, D.M. Többens, X-ray and Neutron Diffraction on Materials for Thin-Film Solar Cells, in: *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*, John Wiley & Sons, Ltd, 2016: pp. 421–440. <https://doi.org/10.1002/9783527699025.ch15>.
- [69] J. Álvarez-García, V. Izquierdo-Roca, P. Pistor, T. Schmid, A. Pérez-Rodríguez, Raman Spectroscopy on Thin Films for Solar Cells, in: *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*, John Wiley & Sons, Ltd, 2016: pp. 469–499. <https://doi.org/10.1002/9783527699025.ch17>.
- [70] A. Crisbasan, Etude de croissances de nanostructures de TiO_2 en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO_2 , PhD Thesis, 2017. <http://www.theses.fr/2017UBFCK054/document>.
- [71] D. Abou-Ras, M. Nichterwitz, M.J. Romero, S.S. Schmidt, Electron Microscopy on Thin Films for Solar Cells, in: *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*, John Wiley & Sons, Ltd, 2016: pp. 371–420. <https://doi.org/10.1002/9783527699025.ch14>.
- [72] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*, 2nd ed, Springer, New York, 2008.
- [73] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Materials Research Bulletin.* 3 (1968) 37–46. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8).
- [74] C. Albrecht, Joseph R. Lakowicz: *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3rd Edition, *Anal Bioanal Chem.* 390 (2008) 1223–1224. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1822-x>.
- [75] *Solar Cells: A Guide to Theory and Measurement*, (n.d.). <https://www.ossila.com/pages/solar-cells-theory> (accessed June 10, 2021).
- [76] J. Heath, P. Zabierowski, Capacitance Spectroscopy of Thin-Film Solar Cells, in: *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*, John Wiley & Sons, Ltd, 2016: pp. 93–119. <https://doi.org/10.1002/9783527699025.ch4>.
- [77] M. Neuschitzer, S. Giraldo, J. Marquez, M. Dimitrievska, M. Placidi, I. Forbes, V. Izquierdo-Roca, A. Perez-Rodriguez, E. Saucedo, Enhancing grain growth and boosting Voc in CZTSe absorber layers — Is Ge doping the answer?, in: *2016 IEEE 43rd*

- Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), IEEE, Portland, OR, USA, 2016: pp. 0183–0187. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2016.7749574>.
- [78] L. Grenet, M.A.A. Suzon, F. Emieux, F. Roux, Analysis of Failure Modes in Kesterite Solar Cells, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 2103–2113. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00194>.
- [79] M. Courel, J.A. Andrade-Arvizu, O. Vigil-Galán, Loss mechanisms influence on Cu₂ZnSnS₄/CdS-based thin film solar cell performance, *Solid-State Electronics*. 111 (2015) 243–250. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2015.05.038>.
- [80] M. Courel, J.A. Andrade-Arvizu, O. Vigil-Galán, Towards a CdS/Cu₂ZnSnS₄ solar cell efficiency improvement: A theoretical approach, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 233501. <https://doi.org/10.1063/1.4903826>.
- [81] D.M. Berg, P.J. Dale, Kesterites: Equilibria and Secondary Phase Identification, in: K. Ito (Ed.), *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 2015: pp. 107–132. <https://doi.org/10.1002/9781118437865.ch5>.
- [82] S. Kermadi, S. Sali, F. Ait Ameer, L. Zougar, M. Boumaour, A. Toumiat, N.N. Melnik, D.W. Hewak, A. Duta, Effect of copper content and sulfurization process on optical, structural and electrical properties of ultrasonic spray pyrolysed Cu₂ZnSnS₄ thin films, *Materials Chemistry and Physics*. 169 (2016) 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.11.035>.
- [83] A. Ashfaq, J. Jacob, N. Bano, M.A.U. Nabi, A. Ali, W. Ahmad, K. Mahmood, M.I. Arshad, S. Ikram, U. Rehman, N. Amin, S. Hussain, A two step technique to remove the secondary phases in CZTS thin films grown by sol - gel method, *Ceramics International*. 45 (2019) 10876–10881. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.165>.
- [84] C.D. Wagner, Auger parameter in electron spectroscopy for the identification of chemical species, *Anal. Chem.* 47 (1975) 1201–1203. <https://doi.org/10.1021/ac60357a021>.
- [85] G. Moretti, F. Filippone, M. Satta, Use of Auger parameter and Wagner plot in the characterization of Cu-ZSM-5 catalysts, *Surf. Interface Anal.* 31 (2001) 249–254. <https://doi.org/10.1002/sia.985>.
- [86] T.L. Barr, An ESCA study of the termination of the passivation of elemental metals, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 1801–1810. <https://doi.org/10.1021/j100505a006>.
- [87] S. Maroie, G. Haemers, SURFACE OXIDATION OF POLYCRYSTALLINE a(75%Cu/25%Zn) AND 13(53%Cu/47%Zn) BRASS AS STUDIED BY XPS: INFLUENCE OF OXYGEN PRESSURE, (n.d.) 14.
- [88] A. Galtayries, J. Grimblot, Interaction of SO₂ with Different Polycrystalline Cu, Cu₂O and CuO Surfaces, (n.d.) 10.
- [89] C.D. Wagner, Chemical shifts of Auger lines, and the Auger parameter, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 60 (1975) 291. <https://doi.org/10.1039/dc9756000291>.
- [90] W. Zhao, J. Liu, X. Wang, Y. Huang, H. Zhou, J. Yu, J. Liu, B. Hao, X. Wang, Y. Li, A novel high efficiency polar photocatalyst, Zn(IO₃)₂: synthesis, crystal structure and photocatalytic activity, *New J. Chem.* 45 (2021) 7844–7849. <https://doi.org/10.1039/D1NJ00396H>.
- [91] C.S. Bagade, V.B. Ghanwat, S.S. Mali, K.V. Khot, C.K. Hong, P.N. Bhosale, Synthesis of (CdZn)Se thin films by a facile aqueous phase route and their photoelectrochemical

- performance for solar cell application, *J Mater Sci: Mater Electron.* 27 (2016) 5867–5877. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4504-7>.
- [92] C. Jin, P. Ramasamy, J. Kim, Facile hot-injection synthesis of stoichiometric $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nanocrystals using bis(triethylsilyl) selenide, *Dalton Trans.* 43 (2014) 9481–9485. <https://doi.org/10.1039/C4DT00688G>.
- [93] S. Xie, B. Zhou, X. Liang, W. Liu, H. Li, Q. Li, M. Yao, J. Zhang, A novel mechanism for nodular corrosion of Zircaloy-4 corroded in 773 K superheated steam, *Corrosion Science.* 126 (2017) 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.06.007>.
- [94] F. Zhou, F. Zeng, X. Liu, F. Liu, N. Song, C. Yan, A. Pu, J. Park, K. Sun, X. Hao, Improvement of J_{sc} in a $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cell by Using a Thin Carbon Intermediate Layer at the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Mo}$ Interface, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 22868–22873. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05652>.
- [95] T. Shimada, F.S. Ohuchi, B.A. Parkinson, Thermal decomposition of SnS_2 and SnSe_2 : Novel molecular-beam epitaxy sources for sulfur and selenium, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films.* 10 (1992) 539–542. <https://doi.org/10.1116/1.578184>.
- [96] C. Khelia, K. Boubaker, M. Amlouk, Sn_xS_y compounds growth by controlled sulfurisation of SnO_2 , *Journal of Alloys and Compounds.* 509 (2011) 929–935. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.132>.
- [97] V. Piacente, S. Foglia, P. Scardala, Sublimation study of the tin sulphides SnS_2 , Sn_2S_3 and SnS , *Journal of Alloys and Compounds.* 177 (1991) 17–30. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(91\)90053-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(91)90053-X).
- [98] T. Gürel, C. Sevik, T. Çağın, Characterization of vibrational and mechanical properties of quaternary compounds $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ in kesterite and stannite structures, *Phys. Rev. B.* 84 (2011) 205201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.205201>.
- [99] A. Khare, B. Himmetoglu, M. Johnson, D.J. Norris, M. Cococcioni, E.S. Aydil, Calculation of the lattice dynamics and Raman spectra of copper zinc tin chalcogenides and comparison to experiments, *Journal of Applied Physics.* 111 (2012) 083707. <https://doi.org/10.1063/1.4704191>.
- [100] B.G. Mendis, A.A. Taylor, M. Guennou, D.M. Berg, M. Arasimowicz, S. Ahmed, H. Deligianni, P.J. Dale, Nanometre-scale optical property fluctuations in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ revealed by low temperature cathodoluminescence, *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 174 (2018) 65–76. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.08.028>.
- [101] M. Dimitrievska, A. Fairbrother, X. Fontané, T. Jawhari, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, Multiwavelength excitation Raman scattering study of polycrystalline kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 021901. <https://doi.org/10.1063/1.4861593>.
- [102] M. Paris, L. Choubzac, A. Lafond, C. Guillot-Deudon, S. Jobic, Solid-State NMR and Raman Spectroscopy To Address the Local Structure of Defects and the Tricky Issue of the Cu/Zn Disorder in Cu-Poor, Zn-Rich CZTS Materials, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 8646–8653. <https://doi.org/10.1021/ic5012346>.
- [103] A. Fairbrother, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, M. Ibáñez, A. Cabot, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, ZnS grain size effects on near-resonant Raman scattering: optical non-

- destructive grain size estimation, *CrystEngComm*. 16 (2014) 4120.
<https://doi.org/10.1039/c3ce42578a>.
- [104] R. Martí Valls, T. Stoyanova Lyubenova, I. Calvet Roures, L. Oliveira, D. Fraga Chiva, J.B. Carda Castelló, Easy and low-cost aqueous precipitation method to obtain $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ thin layers, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 161 (2017) 432–438. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.12.031>.
- [105] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, Growth and Raman scattering characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 2519–2523. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.031>.
- [106] R.B.V. Chalapathy, G.S. Jung, B.T. Ahn, Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by sulfurization of $\text{Cu}/\text{ZnSn}/\text{Cu}$ precursor layers in sulfur atmosphere for solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 95 (2011) 3216–3221. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.07.017>.
- [107] M.I. Khalil, R. Bernasconi, S. Ieffa, A. Lucotti, A. Le Donne, S. Binetti, L. Magagnin, Effect of Co-Electrodeposited Cu-Zn-Sn Precursor Compositions on Sulfurized CZTS Thin Films for Solar Cell, *ECS Transactions*. 64 (2015) 33–41. <https://doi.org/10.1149/06429.0033ecst>.
- [108] N.R. Mathews, J. Tamy Benítez, F. Paraguay-Delgado, M. Pal, L. Huerta, Formation of Cu_2SnS_3 thin film by the heat treatment of electrodeposited $\text{SnS}-\text{Cu}$ layers, *J Mater Sci: Mater Electron*. 24 (2013) 4060–4067. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1361-5>.
- [109] D. Courcot, C. Pruvost, E.A. Zhilinskaya, A. Aboukaïs, Potential of Supported Copper and Potassium Oxide Catalysts in the Combustion of Carbonaceous Particles, *Kinetics and Catalysis*. 45 (2004) 580–588. <https://doi.org/10.1023/B:KICA.0000038089.98976.95>.
- [110] J. Wiley, *NEW & BESTSELLING BOOKS IN ANALYTICAL CHEMISTRY*, (n.d.) 1.
- [111] Y. Huang, G. Li, Q. Fan, M. Zhang, Q. Lan, X. Fan, Z. Zhou, C. Zhang, Facile solution deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) nano-worm films on FTO substrates and its photoelectrochemical property, *Applied Surface Science*. 364 (2016) 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.065>.
- [112] G. Gordillo, C. Calderón, P. Bartolo-Pérez, XPS analysis and structural and morphological characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown by sequential evaporation, *Applied Surface Science*. 305 (2014) 506–514. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.124>.
- [113] N. Song, M.A. Green, J. Huang, Y. Hu, X. Hao, Study of sputtered $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films on Si, *Applied Surface Science*. 459 (2018) 700–706. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.192>.
- [114] S. Siebentritt, G. Rey, A. Finger, D. Regesch, J. Sendler, T.P. Weiss, T. Bertram, What is the bandgap of kesterite?, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 158 (2016) 126–129. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.10.017>.
- [115] S.K. Wallace, D.B. Mitzi, A. Walsh, The Steady Rise of Kesterite Solar Cells, *ACS Energy Lett*. 2 (2017) 776–779. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00131>.
- [116] H. Katagiri, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells, *Thin Solid Films*. 480–481 (2005) 426–432. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.024>.

- [117] S.C. Riha, B.A. Parkinson, A.L. Prieto, Solution-Based Synthesis and Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12054–12055. <https://doi.org/10.1021/ja9044168>.
- [118] J. Henry, K. Mohanraj, G. Sivakumar, Electrical and optical properties of CZTS thin films prepared by SILAR method, *Journal of Asian Ceramic Societies*. 4 (2016) 81–84. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2015.12.003>.
- [119] B.S. Sengar, V. Garg, A. Kumar, V. Awasthi, S. Kumar, V.V. Atuchin, S. Mukherjee, Band alignment of Cd-free (Zn, Mg)O layer with $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ and its effect on the photovoltaic properties, *Optical Materials*. 84 (2018) 748–756. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.08.017>.
- [120] C. Yan, K. Sun, J. Huang, S. Johnston, F. Liu, B.P. Veetil, K. Sun, A. Pu, F. Zhou, J.A. Stride, M.A. Green, X. Hao, Beyond 11% Efficient Sulfide Kesterite $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{SnS}_4$ Solar Cell: Effects of Cadmium Alloying, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 930–936. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00129>.
- [121] E.A. Kraut, R.W. Grant, J.R. Waldrop, S.P. Kowalczyk, Precise Determination of the Valence-Band Edge in X-Ray Photoemission Spectra: Application to Measurement of Semiconductor Interface Potentials, *Phys. Rev. Lett.* 44 (1980) 1620–1623. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.44.1620>.
- [122] E.A. Kraut, R.W. Grant, J.R. Waldrop, S.P. Kowalczyk, Semiconductor core-level to valence-band maximum binding-energy differences: Precise determination by x-ray photoelectron spectroscopy, *Phys. Rev. B*. 28 (1983) 1965–1977. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.1965>.
- [123] F. Liu, C. Yan, J. Huang, K. Sun, F. Zhou, J.A. Stride, M.A. Green, X. Hao, Nanoscale Microstructure and Chemistry of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS}$ Interface in Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cells, *Advanced Energy Materials*. 6 (2016) 1600706. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600706>.
- [124] F. Liu, J. Huang, K. Sun, C. Yan, Y. Shen, J. Park, A. Pu, F. Zhou, X. Liu, J.A. Stride, M.A. Green, X. Hao, Beyond 8% ultrathin kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells by interface reaction route controlling and self-organized nanopattern at the back contact, *NPG Asia Mater.* 9 (2017) e401–e401. <https://doi.org/10.1038/am.2017.103>.
- [125] P. Bais, M.T. Caldes, M. Paris, C. Guillot-Deudon, P. Fertey, B. Domengès, A. Lafond, Cationic and Anionic Disorder in CZTSSe Kesterite Compounds: A Chemical Crystallography Study, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 11779–11786. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01791>.
- [126] J. Bleuse, F. Ducroquet, H. Mariette, Potential Fluctuations and Localization Effects in CZTS Single Crystals, as Revealed by Optical Spectroscopy, *Journal of Elec Materi.* 47 (2018) 4282–4288. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6193-x>.
- [127] Z.-K. Yuan, S. Chen, H. Xiang, X.-G. Gong, A. Walsh, J.-S. Park, I. Repins, S.-H. Wei, Engineering Solar Cell Absorbers by Exploring the Band Alignment and Defect Disparity: The Case of Cu- and Ag-Based Kesterite Compounds, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 6733–6743. <https://doi.org/10.1002/adfm.201502272>.
- [128] S. Gao, Z. Jiang, L. Wu, J. Ao, Y. Zeng, Y. Sun, Y. Zhang, Interfaces of high-efficiency kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{e})_4$ thin film solar cells, *Chinese Phys. B*. 27 (2018) 018803. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/1/018803>.

- [129] M.H. Sayed, J. Schoneberg, J. Parisi, L. Gütay, Influence of silver incorporation on CZTSSe solar cells grown by spray pyrolysis, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 76 (2018) 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.12.007>.
- [130] G. Gurieva, A. Franz, J.M. Prieto, T. Unold, S. Schorr, Structural and Optoelectronic Characterization of $(Ag_x Cu_{1-x}) ZnSnSe_4$ solid solution, in: 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC), IEEE, Waikoloa Village, HI, 2018: pp. 0808–0811. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2018.8548043>.
- [131] M.S. Kumar, S.P. Madhusudanan, S.K. Batabyal, Substitution of Zn in Earth-Abundant $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ based thin film solar cells – A status review, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 185 (2018) 287–299. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.05.003>.
- [132] J.K. Larsen, F. Larsson, T. Törndahl, N. Saini, L. Riekehr, Y. Ren, A. Biswal, D. Hauschild, L. Weinhardt, C. Heske, C. Platzer-Björkman, Cadmium Free Cu_2ZnSnS_4 Solar Cells with 9.7% Efficiency, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019) 1900439. <https://doi.org/10.1002/aenm.201900439>.
- [133] M. Dimitrievska, F. Boero, A.P. Litvinchuk, S. Delsante, G. Borzone, A. Perez-Rodriguez, V. Izquierdo-Roca, Structural Polymorphism in “Kesterite” Cu_2ZnSnS_4 : Raman Spectroscopy and First-Principles Calculations Analysis, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 3467–3474. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b03008>.
- [134] G. Tseberlidis, V. Trifiletti, A. Le Donne, L. Frioni, M. Acciarri, S. Binetti, Kesterite solar-cells by drop-casting of inorganic sol–gel inks, *Solar Energy*. 208 (2020) 532–538. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.07.093>.
- [135] Z. Su, G. Liang, P. Fan, J. Luo, Z. Zheng, Z. Xie, W. Wang, S. Chen, J. Hu, Y. Wei, C. Yan, J. Huang, X. Hao, F. Liu, Device Postannealing Enabling over 12% Efficient Solution-Processed Cu_2ZnSnS_4 Solar Cells with Cd^{2+} Substitution, *Adv. Mater.* 32 (2020) 2000121. <https://doi.org/10.1002/adma.202000121>.
- [136] X. Wen, P. Yu, Y.-R. Toh, Y.-C. Lee, K.-Y. Huang, S. Huang, S. Shrestha, G. Conibeer, J. Tang, Ultrafast electron transfer in the nanocomposite of the graphene oxide–Au nanocluster with graphene oxide as a donor, *J. Mater. Chem. C*. 2 (2014) 3826–3834. <https://doi.org/10.1039/C3TC32376E>.
- [137] S. Lie, M.I. Sandi, Y.F. Tay, W. Li, J.M.R. Tan, D.M. Bishop, O. Gunawan, L.H. Wong, Improving the charge separation and collection at the buffer/absorber interface by double-layered Mn-substituted CZTS, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 185 (2018) 351–358. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.05.052>.
- [138] Z. Wang, N. Brodusch, R. Gauvin, G.P. Demopoulos, Lithium-doped Cu_2ZnSnS_4 superstrate solar cells with 5% efficiency – An alternative to thin film kesterite photovoltaics, *Nano Energy*. 53 (2018) 130–134. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.08.049>.
- [139] M. Franckevičius, V. Pakštas, G. Grincienė, E. Kamarauskas, R. Giraitis, J. Nekrasovas, A. Selskis, R. Juškėnas, G. Niaura, Efficiency improvement of superstrate CZTSSe solar cells processed by spray pyrolysis approach, *Solar Energy*. 185 (2019) 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.04.072>.
- [140] D. Lee, J. Yang, Investigation of Cu_2ZnSnS_4 solar cell buffer layer fabricated via spray pyrolysis, *Current Applied Physics*. 21 (2021) 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.11.003>.

- [141] A. Tumbul, F. Aslan, A. Göktaş, I.H. Mutlu, All solution processed superstrate type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin film solar cell: Effect of absorber layer thickness, *Journal of Alloys and Compounds*. 781 (2019) 280–288.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.012>.
- [142] ITO Glass Photovoltaic Substrates (8 Pixel), (n.d.). <https://www.ossila.com/products/pv-substrates> (accessed May 23, 2021).
- [143] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N.A. Bojarczuk, S.J. Chey, S. Guha, Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell with 8.4% efficiency, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 21 (2013) 72–76. <https://doi.org/10.1002/pip.1174>.
- [144] V.V. Satale, S.V. Bhat, Superstrate type CZTS solar cell with all solution processed functional layers at low temperature, *Solar Energy*. 208 (2020) 220–226.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.07.055>.
- [145] M. Berruet, Y. Di Iorio, C.J. Pereyra, R.E. Marotti, M. Vázquez, Highly-efficient superstrate $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell fabricated low-cost methods: Highly-efficient superstrate $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell, *Phys. Status Solidi RRL*. 11 (2017) 1700144.
<https://doi.org/10.1002/pssr.201700144>.
- [146] R. Fillon, Etude des propriétés électroniques de couches minces de CZTSSe, PhD Thesis, 2016. <http://www.theses.fr/2016GREAI049/document>.

Annexes

Échantillons présentés dans ce manuscrit : absorbeurs, hétérojonctions et cellules solaires.

Absorbeur	Solution	Substrat	Nombre de dépôt	Matériaux	Séchage	Sulfuration	Chapitre
CT:01	Plycationique:18-06	Verre	15	Cu, Zn, Sn	280 °C	/	IV
CT:01S	Plycationique:18-06	Verre	15	Cu, Zn, Sn,S	280 °C	520 °C 30min	IV
CTB01	Sol:18-07	Verre	15	Cu, Zn,Sn,S	250 °C	/	IV
CTB01S	Sol:18-07	Verre	15	Cu, Zn, Sn,S	250 °C	520 °C 30 min	IV
CZTS	Sol:CZTS19-06	Verre	5	Cu, Zn,Sn,S	250 °C	520 °C 30 min	VI
CCZTS	Sol:CZTS-Cd 19-06	Verre	5	Cu, Cd,Zn,Sn,S	250 °C	520 °C 30 min	VI
CMZTS	Sol:CZTS-Mn 19-06	verre	5	Cu,Mn,Zn,Sn,S	250 °C	520 °C 30 min	VI

Hétérojonction	Substrat	Tampon	Temps de dépôt	Traitement thermique (TT)	Chapitre
HJ:19-01S	Verre/FTO/Mo/CTB01S	CdS (chapitre V)	15 min	270 °C 10 min	V
HJ:19-02S	Verre/CTB01S	CdS (chapitre V)	15 min	270 °C 10 min	V
CZTS/CdS	Verre/FTO/Mo/CZTS	CdS (chapitre VI)	10 min	/	VI
CCZTS/CdS	Verre/FTO/Mo/CCZTS	CdS (chapitre VI)	10 min	/	VI
CMZTS/CdS	Verre/FTO/Mo/CMZTS	CdS (chapitre VI)	10 min	/	VI

Cellule solaire	Substrat	Transport d'électrons	Tampon	Absorbeur	Sulfuration	Contact arrière	Chapitre
SC:12-19-A	Verre/ITO	TiO ₂ (chapitre VII)	CdS (chapitre VI)	CZTS (chapitre VI)	520 °C 30 min	Cr/Au	VII
SC:12-19	Verre/ITO	TiO ₂ (chapitre VII)	CdS (chapitre VI)	CZTS (chapitre VI)	520 °C 15 min	Au	VII
SC:20-09	Verre/ITO	TiO ₂ (chapitre VII)	CdS (chapitre VI)	CZTS (chapitre VI)	460 °C 15 min	Au	VII
SC:20-01	Verre/FTO	TiO ₂ (chapitre VII)	CdS (chapitre VI)	CZTS (chapitre VI)	520 °C 15 min	Au	VII

Liste de publications et communications de l'auteur

Publications

1. **C. Tamin**, D. Chaumont, O. Heintz, R. Chassagnon, A. Leray, N. Geoffroy, M. Guerineau, M. Adnane, **Investigation of absorber and heterojunction in the pure sulphide Kesterite**. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* (2020), <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.05.004>.
2. **C. Tamin**, D. Chaumont, O. Heintz, M. Adnane **Estimation of band alignment at CdS/CZTS hetero-interface by direct XPS measurements**. *Surf Interface Anal* (2020), <https://doi.org/10.1002/sia.6881>.
3. **C. Tamin**, D. Chaumont, O. Heintz, A. Leray, M. Adnane, **Improvement of hetero-interface engineering by partial substitution of Zn in Cu₂ZnSnS₄-based solar cells**. (resubmitted)

Communications

1. **C.Tamin**, D. Chaumont, M. Adnane: **Improvement of the absorber/buffer hetero-interface by partial Zn substitution in the pure sulfide kesterite**. 11th Kestertie workshop (Online), University of Oldenburg, Germany, November 2020. (Poster)
2. **C.Tamin**, D. Chaumont, M. Adnane: **Incorporation of Manganese in the pure sulphide Kesterite**. PV School, Les Houches School of Physics, les houches, France, March 2020. (Poster)
3. **C.Tamin**, D. Chaumont, M. Adnane: **Alloying of pure sulfide Kesterite in semi-transparent solar cells: towards the tandem integration with crystallin silicon**. SFNano – C’Nano joint meeting, Dijon, France, December 2019. (Oral)
4. **C.Tamin**, D. Chaumont, M. Adnane: **Partial cation-substitution in the sulfide kesterite: Absorber and heterojunction engineering**. 10th Kestertie workshop, Uppsala University, Sweden, November 2019. (Poster)
5. **C.Tamin**, D. Chaumont, M. Adnane: **Electronic characterization of Kesterite solar cells from X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)**. Flash talk ICB, Dijon, France, October 2019. (Oral)
6. **C.Tamin**, D. Chaumont, M. Adnane: **Estimation of band alignment at the CdS/CZTS heterointerfaces by direct XPS measurements**. 18th European Conference on

Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA19), Dresden, Germany, September 2019. (Poster)

7. **C.Tamin, D. Chaumont, M. Adnane: An in-depth study on the absorber material and the heterojunction interface of Kesterite solar cells**, Algerian American Summer University, Batna, Algeria, August 2019. (Oral)
8. **C.Tamin, D. Chaumont, M. Adnane: Study of the absorber material and the heterointerfaces in Kesterite photovoltaic devices**, XXèmes Journées de l'Ecole Doctorale Carnot-Pasteur, Dijon, France, June 2020. (Poster)
9. **C.Tamin, D. Chaumont, M. Adnane: Growth and characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films produced by spin coating technique for eco-friendly solar cells**. 11th International Conference on Materials Science & Engineering (BRAMAT 2019), Brasov Romania. March 2019. (Oral)
10. **C.Tamin, N. Baydogan, M. Adnane, D. Chaumont : Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by dip coating technique for solar cells containing polymer substrates**. Polymer and Nanocomposites Symposium – Multi-Scale Self-Healing Nanocomposite Shielding Material, Istanbul Technical University, Turkey. February 2018. (Poster)
11. **C.Tamin, M. Adnane, N. Baydogan, D. Chaumont, Y. Lacroute, S. Benghabrit, S. Hamzaoui : Optical and morphological properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films produced by sol-gel process**. The International Conference Optic and Photonic Algeria 2018, USTO-MB, Oran, Algeria. May 2018. (Poster)
12. **C.Tamin, D. Chaumont, R. Chassagnon, S. Hamzaoui, M. Adnane: Characterization of Thin Films of CZTS using Transmission Electron Microscopy**. International Conference on Materials Science 2018 (ICMS2018), UFAS1/ SETIF, Algeria. September 2018. (Poster)
13. **M. Adnane, C. Tamin, D. Chaumont: Kesterite Solar Cells: Understanding the origin of low efficiency**. ICREEC'2019, Oran, Algeria. November 2019.

Récompenses

1. 2020 : Prix du meilleur poster de l'école doctorale Carnot-Pasteur.
2. 2020 : Bourse de mobilité internationale EIPHI pour les doctorants d'UBFC.
3. 2019 : Prix de la meilleure présentation orale à l'Université d'été de l'AAF : Financement d'un stage de recherche dans un laboratoire aux États-Unis (pas encore consommé).
4. 2019 : Bourse de mobilité internationale EIPHI pour les doctorants d'UBFC.
5. 2018 : Bourse Profas b⁺ Franco-Algérienne pour les étudiants de troisième cycle.

Titre : Développement de matériaux absorbants de type Kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) pour application dans les cellules solaires

Mots clés : Kesterite, Absorbeur, Hétérojonction, Substitution, Cellule solaire , Superstrat

Résumé : Les cellules solaires à base de kesterite souffrent toujours d'un rendement insuffisant. Leur efficacité est en effet limitée par plusieurs problèmes liés à l'absorbeur et aux interfaces des dispositifs. Les défauts de l'absorbeur, l'alignement non idéal de la bande à l'hétérointerface absorbeur/tampon, qui se traduit par un décalage de la bande de conduction (CBO) négative en forme de falaise, et les interfaces absorbeur/ contact arrière non idéales sont les principaux facteurs limitant le rendement.

Cette thèse aborde les problèmes liés à l'absorbeur notamment les phases secondaires, l'alignement des bandes à l'hétérojonction absorbeur-tampon et l'interface arrière.

Dans la première partie, les propriétés de la couche absorbante ont été étudiées. Des couches minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) ont été obtenues par voie chimique. Cette étude a révélé la formation d'une phase pure de kesterite avec une stoechiométrie et un degré d'oxydation corrects ainsi que de bons propriétés optiques.

Ensuite, nous avons estimé l'alignement de la bande sur l'hétéro-interface CZTS-CdS expérimentalement par des mesures directes de spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS). La spectroscopie XPS a été utilisée pour déterminer le décalage de la bande de valence (VBO) directement en déterminant les positions de la bande de valence à l'hétérointerface.

La valeur du décalage de la bande de conduction (CBO) a été estimée sur la base des mesures de la bande interdite par la spectroscopie UV/Visible et des mesures du VBO. Les résultats indiquent l'hétérojonction CZTS-CdS est de type II avec un CBO négative de type "cliff".

Ensuite, nous avons développé une nouvelle stratégie pour résoudre le problème du CBO défavorable au niveau de l'hétérojonction CZTS-CdS par substitution partielle du zinc. Grâce à cette stratégie, nous avons pu mettre en évidence un CBO positif de type "spike" par substitution partielle de Zn avec Cd et un CBO à bande presque plate par substitution partielle de Zn avec Mn.

Enfin, une architecture cellules "superstrat" qui consiste à inverser le procédé technologique a été développée afin de remédier le problème de l'interface arrière et de favoriser la diffusion du Cd de la couche tampon vers l'absorbeur en vue de former un alignement de bande idéal. D'après nos résultats, les cellules solaires fabriquées avec cette architecture en utilisant le FTO et l'ITO comme électrodes montrent des performances intéressantes et prometteuses. Un rendement de 2,44 % a été obtenu pour le dispositif à base d'ITO, ce qui représente le meilleur rendement actuel pour cette architecture.

عنوان: تطوير مواد ماصة من نوع كستريت (Cu_2ZnSnS_4) لاستعمالها في الخلايا الشمسية

الكلمات المفتاحية: كستريت، وصلات غير متجانسة، تبديل، superstrate

تم تقدير قيمة إزاحة نطاق التوصيل (CBO) بناءً على فجوة نطاق الأشعة فوق البنفسجية / الطيفية المرئية وقياسات VBO. تشير النتائج إلى أن الوصلة غير المتجانسة CZTS-CdS من النوع الثاني مع CBO سلبي يشبه الجرف. بعد ذلك، قمنا بتطوير استراتيجية جديدة لمعالجة مشكلة CBO الغير مواتي على مستوى الوصلة غير المتجانسة CZTS-CdS عن طريق الاستبدال الجزئي للزنك. من خلال هذه الإستراتيجية، تمكنا من تسليط الضوء على CBO أفضل يشبه الارتفاع عن طريق الاستبدال الجزئي لـ Zn بـ Cd و CBO ذو النطاق المسطح تقريباً عن طريق الاستبدال الجزئي لـ Zn بـ Mn. أخيراً، تم تطوير بنية خلية شمسية بنهج جديد "Superstrate" من خلال عكس العملية التكنولوجية للتغلب على مشكلة الواجهة الخلفية وأيضاً لتسهيل انتشار Cd من الطبقة العازلة إلى الماصة بهدف الحصول على محاذة نطاق مثالي. وفقاً لنتائجنا، تُظهر الخلايا الشمسية المنتجة بهذه الطريقة أداءً واعدًا، خاصة من حيث كثافة تيار الدائرة القصيرة.

ملخص: لا تزال الخلايا الشمسية القائمة على الكستريت تعاني من محدودية الكفاءة بسبب مشاكل مختلفة تتعلق بالطبقة الماصة وواجهات الامتصاص. تعتبر عيوب الامتصاص ومحاذة النطاق غير المثالية في الواجهة غير المتجانسة للممتص/ العازل، مما يؤدي إلى إزاحة نطاق توصيل CBO شبيه بالجرف بالإضافة إلى واجهات الامتصاص / التلامس الخلفي غير المثالية هي العوامل الرئيسية التي تحد من الكفاءة. تركز هذه الأطروحة بشكل أساسي على المشكلات المتعلقة بالطبقة الماصة مثل المراحل الثانوية ومحاذة الشريط عند الوصلة غير المتجانسة للممتص والعازل وكذلك الواجهة الخلفية. في الجزء الأول تمت دراسة خواص الطبقة الماصة. تم الحصول على طبقات رقيقة من Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) بالطريق الكيميائي. كشفت هذه الدراسة عن تكوين طور كستريت نقي مع قياس العناصر المتكافئ وحالة الأكسدة اللازمة بالإضافة إلى الخصائص البصرية الجيدة. بعد ذلك، قدرنا محاذة النطاق في الواجهة غير المتجانسة CZTS-CdS بشكل تجريبي عن طريق قياسات التحليل الطيفي الضوئي للأشعة السينية المباشرة (XPS). تم استخدام التحليل الطيفي XPS لتحديد إزاحة نطاق التكافؤ (VBO) مباشرة عن طريق تحديد مواضع نطاق التكافؤ في الواجهة غير المتجانسة.

Title: Development of Kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) absorber material for solar cell application.

Keywords: Kesterite, Absorber, Heterojunction, Substitution, Solar cell, Superstrate

Abstract: Kesterite-based solar cells still suffer from limited efficiency due to various problems related to the absorber and device interfaces. Absorber defects and non-ideal band alignment at the absorber/buffer hetero-interface, resulting in a cliff-like conduction band offset (CBO), and non-ideal absorber/back contact interfaces are the main factors limiting efficiency.

This thesis focuses mainly on the absorber-related problems such as the secondary phases and the band alignment at the absorber-buffer heterojunction as well as the back interface.

In the first part, the properties of the absorber layer were studied. Thin layers of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) were obtained by chemical route. This study revealed the formation of a pure kesterite phase with correct stoichiometry and oxidation state as well as good optical properties.

Then, we estimated the band alignment at the CZTS-CdS hetero-interface experimentally by direct X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements. XPS spectroscopy was used to determine the valence band offset (VBO) directly by determining the valence band positions at the heterointerface.

The conduction band offset (CBO) value was estimated based on UV/Visible spectroscopy band gap and VBO measurements. The results indicate that the CZTS-CdS heterojunction is type II with a negative cliff-like CBO.

Next, we developed a new strategy to address the unfavorable CBO issue at the CZTS-CdS heterojunction by partial substitution of zinc. With this strategy, we were able to highlight a favorable spike-like CBO by partial substitution of Zn with Cd and nearly flat band CBO by partial substitution of Zn with Mn.

Finally, a "superstrate" cell architecture was developed by reversing the technological process in order to overcome the back interface problem and to facilitate the diffusion of the Cd from the buffer layer to the absorber with a view to obtaining an ideal band alignment. From our results, solar cells fabricated with this architecture using FTO and ITO as electrodes show interesting and promising performance. An efficiency of 2.44% was obtained for the ITO-based device, which represents the best current efficiency for this design.