

N° d'ordre 3323

THESE EN COTUTELLE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de recherche : Centre Recherche En Énergie

Structure de recherche : Équipe de Matériaux, Nanomatériaux pour la Conversion photovoltaïque et le Stockage Electrochimique (MANAPSE)

Discipline : Physique

Spécialité : Matériaux pour Énergie

Présentée et soutenue le : 24/07/2020 par :

Zakaria OULAD ELHMAIDI

Élaboration de couches minces de Cu_2ZnSnS_4 par ablation laser pulsée et leur intégration en cellules solaires à haut rendement de photo conversion

JURY

Rajaâ CHERKAOUI EL MOURSILI	PES, Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Président
Mohammed ABD-LEFDIL	PES, Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Directeur de Thèse
My Ali EL KHAKANI	Professeur titulaire, Université du Québec Institut National de la Recherche Scientifique (INRS)	Directeur de Thèse
Fouzia CHERKAOUI EL MOURSILI	PES, Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Rapporteur/ Examinatrice
Azzam BELAYACHI	PES, Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Rapporteur/Examinateur
Ahmed IHLAL	PES, Université Ibn Zohr d'Agadir, Faculté des Sciences	Rapporteur/Examinateur
Zineb EDFOUF	PH, Université Mohammed V-Rabat, Faculté des Sciences	Examinatrice

Année Universitaire : 2019/2020

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé, dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Université Mohammed V de Rabat et le Centre Énergie, Matériaux et Télécommunications de l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-ÉMT), situé à Varennes (QC-Canada), sous la direction de Monsieur **ABD-LEFDIL Mohammed**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat de l'Université Mohammed V-Rabat et Monsieur **EL KHAKANI My Ali** Professeur Titulaire à l'Institut National de la Recherche Scientifique de Varennes-Canada.

Mes remerciements vont en premier lieu à mes deux directeurs de thèse, Monsieur **ABD-LEFDIL Mohammed**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat de l'Université Mohammed V-Rabat et Monsieur **EL KHAKANI My Ali**, Professeur Titulaire à l'Institut National de la Recherche Scientifique de Varennes-Canada. Je tiens à les remercier vivement de m'avoir proposé un sujet de recherche d'actualité et passionnant et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens matériels pour réussir ce travail. Je les remercie aussi pour m'avoir fait bénéficier de leurs compétences scientifiques, de leur constante disponibilité ainsi que pour leurs conseils avisés tout au long de la réalisation de cette thèse. Sans leurs encouragements et leurs précieuses directives, cette thèse n'aurait jamais vu le jour.

Mes remerciements s'adressent également à Madame **CHERKAOUI EL MOURSLI Rajaâ**, Professeure de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat de l'Université Mohammed V-Rabat, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

Je remercie Monsieur **IHLAL Ahmed**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences d'Agadir de l'Université Ibn Zohr-Agadir, pour avoir accepté d'être rapporteur et examinateur de ce travail et de participer au jury.

Je remercie vivement Madame **CHERKAOUI EL MOURSLI Fouzia**, Professeure de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat de l'Université Mohammed V-Rabat, qui me fait l'honneur d'accepter la charge de rapporteure et examinatrice de ma thèse.

Je remercie chaleureusement Monsieur **BELAYACHI Azzam**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat de l'Université Mohammed V-Rabat, qui a accepté d'être rapporteur et examinateur de cette thèse et de lui consacrer son temps.

Je souhaite adresser également mes remerciements à Madame **EDFOUF Zineb**, Professeure Habilité à la Faculté des Sciences de Rabat de l'Université Mohammed V-Rabat qui a accepté d'être examinatrice de cette thèse.

J'exprime mes sincères remerciements et ma reconnaissance au personnel technique du laboratoire Matériaux, Nanomatériaux pour la Conversion photovoltaïque et le Stockage Electrochimique (MANAPSE) de la FSR à savoir Monsieur **Cherkaoui Hassan**, ainsi qu'au personnel technique du groupe « NanoMat » de l'INRS en particulier **AUBUT David, et Joël LEBLANC-LAVOIE**, qui m'ont toujours aidé à surmonter les différents problèmes techniques rencontrés. Mes remerciements vont aussi à tout le personnel de l'INRS-ÉMT qui a rendu, chacun à sa façon, mon séjour à l'INRS des plus agréables.

C'est avec un grand plaisir que j'exprime toute ma sympathie, mes remerciements et mes meilleurs vœux de réussite à mes collègues, que j'ai côtoyé aussi bien à la FSR qu'à l'INRS, **EL HAT Abderrahim, BENABDALAH Omar, LALLAOUI Abdelfettah, TORRISS Badr, PANDIYAN Rajesh, KA Ibrahima, DELEGAN Nazar, LAMONTAGNE-CARON Émile, NECHACHE Riad, HADJ YOUSSEF Azza, HAJLAOUI Thameur, FATAHINE Mohammed, YVENOU Etienne.**

Finalement, mes remerciements les plus profonds vont à toute ma famille et mes proches, notamment mon père, ma mère, mon frère et mes sœurs pour leur aide précieuse et leurs encouragements incessants malgré l'éloignement géographique qui nous séparait.

RÉSUMÉ

Le but de ce travail de thèse est d'élaborer des films minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) par ablation laser pulsée (ALP), l'optimisation de leurs propriétés physiques ainsi que leur intégration dans des dispositifs photovoltaïques (PVs) à haut rendement de photoconversion. Dans un premier temps, des films de CZTS ont été élaborés par l'ALP (248 nm, 14 ns, 20 Hz) à la température ambiante suivi d'un recuit à différentes températures sous une atmosphère d'argon. Les résultats obtenus, à partir des caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électriques, ont permis d'identifier 300°C comme la température optimale pour la croissance de films de CZTS de bonne qualité cristalline et ayant les propriétés optoélectroniques appropriées pour la conversion photovoltaïque.

Dans un second temps et afin de mieux contrôler la composition des films de CZTS, nous avons développé une approche originale, basée sur l'ablation concomitante de la cible de CZTS et de bandes de Zn. En effet, la variation du rapport surfacique des bandes de Zn par rapport à la cible de CZTS ($R_{\text{Zn/CZTS}}$), a permis d'élaborer des films de CZTS avec différentes compositions. Ceci nous a permis de diminuer le rapport des concentrations $\frac{[\text{Cu}]}{([\text{Zn}]+[\text{Sn}])}$ en fonction de $R_{\text{Zn/CZTS}}$. Ensuite, ces films de CZTS avec différentes compositions ont été déposés sur du silicium, puis intégrés en dispositifs photovoltaïques (PV) de type ITO/p-CZTS/n-Si/Al, après les dépôts d'électrodes avant (ITO) et arrière (Al) par pulvérisation-magétron. Ces dispositifs réalisés sur les substrats de silicium plat ont donné des rendements de photoconversion de puissance de 2,2 %.

D'un autre côté, les plaquettes de n-Si ont été nanostructurées en formant des nanofils de silicium à leur surface au moyen de la gravure chimique assistée par métal dans le but d'augmenter l'étendue de l'interface entre le n-Si et le p-CZTS. Ainsi, des films de CZTS ont été déposés par ALP sur les réseaux de nanofils de Si, pour la première fois. En optimisant à la fois la longueur des nanofils de Si et l'épaisseur du film de CZTS, nous avons pu atteindre un rendement de conversion de puissance de 5,5%, considéré jusqu'à présent comme le record mondial pour ce type de dispositifs.

Enfin, nous avons également étudié l'effet de la température du substrat de films CZTS déposés par PLD sur des substrats de Mo, et avons suivi leur performance photovoltaïque, après les avoir intégrés en cellules solaires multicouches (du type : SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO/ITO). À une température de dépôt de 400°C , ces cellules PV ont livré une efficacité de conversion de puissance de 3,3%.

Mots-clés : Films minces; $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; Ablation laser pulsée; Nanofils de silicium; Dispositifs photovoltaïques; Photoconversion, Efficacité.

ABSTRACT

The aim of this thesis is twofold, first, the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films by pulsed laser deposition (PLD) while optimizing their structural and optoelectronic properties, and second the successful integration of PLD-grown CZTS films into high-performance photovoltaic devices (PVs) with n-silicon substrates without resorting to any post-deposition treatments.

Firstly, CZTS films were deposited by the pulsed laser deposition (PLD) technique (248 nm, 14 ns, 20 Hz) at room temperature and were then subjected to annealing treatment at different temperatures under Argon atmosphere. The results obtained from the structural, morphological, optical and electrical characterizations of the CZTS films have enabled us to identify 300°C as the optimal temperature for their growth with good crystalline quality and appropriate optoelectronic properties.

In a second step and in order to gain more control on the elemental composition of the CZTS films, we have developed an original approach based on the concomitant ablation of Zn-strips and CZTS target. Indeed, the variation of the number of the Zn-strips (or Zn to CZTS target surface ratio; ($R_{\text{Zn/CZTS}}$)), made it possible to produce CZTS films with different compositions, in which mainly the $[\text{Cu}]/([\text{Zn}]+[\text{Sn}])$ ratio decreases as a function of $R_{\text{Zn/CZTS}}$. Thus, these CZTS films with different compositions were deposited on silicon, and then integrated into relatively simple ITO/p-CZTS/n-Si/Al photovoltaic devices. These first devices using flat silicon wafers have yielded power conversion efficiencies of 2.2 %.

In a subsequent step, the n-Si wafers were nanostructured by forming silicon nanowires at their surface by means of metal-assisted chemical etching (MACE) with the objective to provide an extended interface with the CZTS films that were deposited afterwards onto the SiNWs arrays. By optimizing both the length of SiNWs and the CZTS film thickness, we were able to achieve a power conversion efficiency of 5.5 %, considered so far as the world record for the p-CZTS grown by PLD associated n-silicon.

Finally, we have also studied the effect of substrate temperature of PLD-deposited CZTS films onto Mo substrates and followed their photovoltaic performance when integrated into classical multilayered (SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO/ITO) solar cells. At a deposition temperature of 400°C, these PV cells were found to yield a power conversion efficiency of 3.3 %.

Keywords: Thin films; $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; Pulsed laser deposition; Silicon nanowires; Photovoltaic devices; Photoconversion, Efficiency.

TABLES DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	i
RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	v
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	xi

Introduction générale.....	2
-----------------------------------	----------

1 ENJEUX ÉNERGÉTIQUES.....	3
2 PRODUCTION DE L'ÉLECTRICITÉ À L'AIDE DE DISPOSITIFS PHOTOVOLTAÏQUES À COUCHES MINCES	4
2.1 Silicium amorphe	4
2.2 Tellurure de cadmium (CdTe)	5
2.3 Matériaux chalcopyrites (Cu(In _{1-x} Ga _x)Se ₂).....	6
3 MOTIVATION DU PROJET DE RECHERCHE.....	7
4 OBJECTIFS DE LA THÈSE.....	8
5 ORGANISATION DU MANUSCRIT	9
RÉFÉRENCES.....	9

Chapitre I Propriétés des couches minces de Cu₂ZnSnS₄ et techniques d'élaboration	11
--	-----------

I.1 Introduction	12
I.2 Notions fondamentales sur la théorie de la conversion photovoltaïque	12
I.2.1 Paramètres caractéristiques d'une cellule photovoltaïque.....	13
I.3 Intérêts du CZTS pour le photovoltaïque	16
I.4 Propriétés du CZTS	18
I.4.1 Structure cristalline.....	18
I.4.2 Propriétés optiques	20
I.4.3 Propriétés électriques.....	20
I.5 Phases secondaires.....	21
1.5.1 Diagramme de phase de CZTS	21
1.5.2 Impact des phases secondaires sur les performances PVs	23
1.5.3 Procédés de décapage.....	23
I.6 Méthodes d'élaboration des couches minces de CZTS	24

I.6.1 Méthodes chimiques	24
I.6.1.1 Dépôt par Sol-Gel	24
I.6.1.2 Dépôt par pulvérisation chimique réactive (Spray)	26
I.6.1.3 Dépôt par électrodéposition	27
I.6.2 Méthodes physiques	27
I.6.2.1 Dépôt par pulvérisation cathodique (Sputtering).....	27
I.6.2.2 Dépôt par évaporation thermique	28
I.6.2.3 Dépôt par Ablation laser pulsée (ALP)	29
I.7 Post-traitement des films de CZTS	30
I.8 Intégration de couches minces de CZTS dans les dispositifs photovoltaïques	31
I.9 Étude bibliographique sur la synthèse de films minces de CZTS par ablation laser pulsée.....	32
I.10 Conclusion.....	40
RÉFÉRENCES.....	40

Chapitre II Techniques expérimentales..... 48

II.1 Dépôt par ablation laser pulsée	49
II.1.1 Généralités.....	49
II.1.2 Principe de fonctionnement de l'ALP	49
II.1.3 Effet de paramètres de dépôt sur les propriétés des films élaborés par l'ALP.....	50
II.1.4 Avantages et limites de l'ablation laser pulsée	51
II.2 Dispositif expérimental utilisé.....	52
II.2.1 Présentation du système de dépôt par ablation laser pulsée	52
II.2.2 Conditions expérimentales de dépôt.....	53
II.2.2.1 Préparation des substrats	53
II.2.2.2 Procédure de dépôt des couches minces de CZTS	54
II.2.2.3 Élaboration de cellules solaires à base de CZTS.....	55
II.3 Techniques de caractérisation des couches minces de CZTS	59
II.3.1 Caractérisation des propriétés structurales	59
II.3.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)	59
II.3.1.2 Spectroscopie Raman	61
II.3.2 Caractérisations de la surface et de la composition des couches minces	63
II.3.2.1 Microscopie Électronique à Balayage (MEB).....	63
II.3.2.2 Microscopie à force atomique (AFM).....	64
II.3.3 Méthodes de caractérisation de la composition.....	64
II.3.3.1 Spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS).....	64

II.3.3.2 Caractérisation par Spectroscopie de photoémission des rayons X (XPS)	65
II.3.4 Propriétés optoélectroniques des couches minces.....	66
II.3.4.1 Caractérisation des propriétés optiques par spectrophotométrie Ultraviolet, Visible et proche Infrarouge (UV-Vis-NIR)	66
II.3.4.2 Caractérisation des propriétés électriques par Effet Hall	66
II.3.5 Caractérisation des cellules solaires à base de CZTS.....	67
II.4 Conclusion	68
Références	68

Chapitre III. Résultats et discussions: Présentation des articles .70

III.1 ARTICLE1: Reconstructing the Energy Band Electronic Structure of Pulsed Laser Deposited CZTS Thin Films Intended for Solar Cell Absorber Applications.....	71
III.2 ARTICLE 2: Pulsed Laser Deposition Of CZTS Thin Films, Their Thermal Annealing And Integration Into n-Si/CZTS Photovoltaic Devices	80
III.3 ARTICLE 3: <i>In-situ</i> tuning of the zinc content of pulsed-laser-deposited CZTS films and its effect on the photoconversion efficiency of p-CZTS/n-Si heterojunction photovoltaic devices.....	87
III.4.ARTICLE 4: Photoconversion optimization of pulsed-laser-deposited p-CZTS/n-silicon nanowires heterojunction based photovoltaic devices	98
III.5 ARTICLE 5: Effect of substrate temperature on the <i>in-situ</i> Zn doping of pulsed laser deposited CZTS and their integration onto solar cells	114
Conclusion générale et Perspectives.....	134
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	135
PERSPECTIVES	136

LISTE DES FIGURES

Figure 1 Schéma de base d'une cellule p-i-n en silicium amorphe hydrogéné.	5
Figure 2 Structure de cellule solaire de CdTe.	6
Figure 3 Structure de cellule solaire de CIGS.	7
Figure I.1 (a) Représentation de la jonction p-n avec la zone de charge d'espace. (b) Diagramme de bande typique d'une jonction p-n. E_V , E_C et E_F représentent respectivement les énergies des bandes de valence, de conduction et du niveau de Fermi.	14
Figure I.2 Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque idéale	15
Figure I.3 Caractéristiques I-V sous obscurité et sous éclairage d'une cellule solaire.	16
Figure I.4 Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle. R_S est la résistance série du circuit. R_P est la résistance parallèle du circuit.	17
Figure I.5 Évolution du nombre d'articles publiés sur Cu_2ZnSnS_4 pour la période 2010-2019 (base de données : Web of science).....	18
Figure I.6 Évolution de l'efficacité maximale des cellules PVs à base de Cu_2ZnSnS_4 au cours de la période 1996-2018 [7–15].....	19
Figure I.7 Familles de semi-conducteurs binaire et ternaire dont le CZTS est issu	20
Figure I.8 Représentation des structures cristallines de Cu_2ZnSnS_4 de type (a) Késterite et (b) Stannite [18].....	21
Figure I.9 Diagramme de phase ternaire représentant la zone de stabilité de CZTS et indiquant les zones d'existence de phases secondaires [38]	22
Figure I.10 Graphique représentant les meilleurs rendements des cellules solaires à base de Cu_2ZnSnS_4 en fonction de leurs rapports cationiques et $\frac{[Cu]}{([Zn]+[Sn])}$ et $\frac{[Zn]}{[Sn]}$..	24
Figure I.11 Procédé de fabrication des films minces par le procédé spin coating.....	28
Figure I.12 Illustration du dépôt par dip-coating.	28
Figure I.13 Schéma de principe de dépôt de CZTS par pulvérisation cathodique	30
Figure I.14 Principe de dépôt par ablation laser pulsée	32

Figure I.15 Évolution de l'efficacité de cellules solaires à base de CZTS élaborées par l'ALP [88,90,93–95]	42
Figure II.1 Schéma descriptif du montage expérimental de la technique d'ablation laser. Un laser KrF est guidé vers la chambre d'ablation à travers des miroirs de manière à focaliser le faisceau sur la cible placée vis-à-vis les substrats.....	55
Figure II.2 Cellule solaire de configuration de Al/n-Si/CZTS/Al	59
Figure II.3 Cellule solaire de configuration de Al/n-Si/CZTS/ITO	60
Figure II.4 Nouvelle configuration de cellule solaire à base de l'hétérojonction de CZTS/nanofils de Si	61
Figure II.5 Cellule solaire de configuration classique de CZTS	62
Figure II.6 Schéma du principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires	63
Figure II.7 Spectre de DRX qui regroupe les positions de pics du CZTS et de certaines phases secondaires.....	64
Figure II.8 Diagramme de Jablonski qui présente les différents types de la diffusion de la lumière. (1) La diffusion Rayleigh (2) La diffusion Raman avec un décalage Stokes (3) La diffusion Raman avec un décalage anti-Stokes. E_i : l'énergie incidente, E_e : l'énergie émise, h : la constante de Planck, ν_0 : la fréquence incidente, ν_v : la fréquence vibrationnelle.....	66
Figure II.9 Schéma de l'interaction faisceau d'électrons-échantillon dans un microscope électronique.....	67
Figure II.10 Illustration schématique du mécanisme de la photoémission.....	68

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 Propriétés des phases secondaires et leurs effets sur les performances PVs des cellules solaires à base de CZTS	25
Tableau I.2 Conditions de décapages des phases secondaires rapportées dans la littérature.	26
Tableau I.3 Efficacité maximale obtenue à date sur les cellules solaires à base de CZTS élaborées par différentes techniques.....	34
Tableau I.4 Tableau récapitulatif des travaux réalisés sur la croissance de films de CZTS par ALP	41
Tableau II.1 Paramètres utilisés pour le dépôt de nos films de CZTS	57

Introduction générale

1 ENJEUX ÉNERGÉTIQUES

Le système énergétique mondial actuel est confronté à de sérieux défis: d'une part, l'économie mondiale est structurée de façon à ne bien fonctionner qu'en croissance énergétique, et d'autre part les seules ressources aptes à lui garantir un approvisionnement exponentiellement croissant sont non renouvelables (gaz naturel, pétrole et charbon) ou non vertes (énergie nucléaire). Cela s'ajoute bien-sûr à l'émission de carbone inhérente à la combustion d'hydrocarbures: le taux de CO₂ a augmenté exponentiellement et ses effets sont déjà ressentis par le biais d'une augmentation de la fréquence des phénomènes météorologiques extrêmes [1,2]. Par souci de concision, et en connaissance de l'immensité du sujet, le lecteur est invité à se ressourcer auprès des publications scientifiques collectées au sein des rapports du GIEC.

En parallèle, l'implantation des énergies renouvelables (EnR) semble être un choix judicieux. En effet, les EnR sont des sources d'énergie inépuisables et présentes sous différentes formes: hydraulique, éolienne, géothermique, biomasse et solaire entre autres. Cette dernière peut être convertie sous deux formes : thermique ou photovoltaïque (PV).

C'est dans ce contexte que le Maroc, fortement dépendant de l'extérieur en matière énergétique, a mis en place une politique de développement des EnR. C'est l'agence marocaine de développement des énergies durables MASEN (Morrocan Agency for Sustainable Energy) qui est chargée de piloter cette politique. Ses programmes de développement visent notamment à atteindre une puissance de production électrique propre additionnelle de 3 000 MW à l'horizon 2020 et de 6 000 MW à l'horizon 2030. Et ce, dans le but de contribuer à l'objectif national, à l'horizon 2030, d'un mix énergétique dont au moins 52 % est d'origine renouvelable.

Le Maroc s'est lancé dès 2009 dans un grand plan d'investissement visant à soutenir la filière des énergies renouvelables, et notamment l'énergie solaire. Avec une durée d'ensoleillement moyenne de 3000 heures par an et une irradiation moyenne de plus de 5 KWh/m², le Maroc dispose d'un potentiel solaire considérable. Pour exploiter ce potentiel, deux types d'énergie solaire sont produits : le solaire thermique et le solaire photovoltaïque [3].

Le plan solaire marocain «Noor», lancé depuis 2009, comprend la construction des centrales solaires, considérées comme la plus grande station de production de l'énergie solaire multi-technologique au monde. À date, 7 sites sont déjà opérationnels, dont 4 font appel à la technologie thermo-solaire (CSP) et 3 utilisant la technologie photovoltaïque. De plus, d'autres

sites sont en cours d'achèvement et font appel à la technologie PV et hybride (mix entre les technologies solaires thermiques et solaires PVs).

À l'heure actuelle, les panneaux solaires à base de silicium cristallin (c-Si) sont les plus efficaces et représentent environ 90 % de la part du marché mondial des modules commercialisés. Le Si monocristallin présente actuellement un rendement de 26,7 % pour la cellule et 24,4 % pour le module [4,5].

Parallèlement à la filière dominante du c-Si, plusieurs technologies PVs tentent d'émerger, en réduisant les coûts de fabrication de manière substantielle sans pour autant concurrencer les performances du silicium. Il s'agit de cellules en couches minces dites de 2ème génération (notamment CIGS, CdTe, et silicium amorphe) qui sont déjà commercialisés (< 8 % du marché mondial). D'autres filières ont vu le jour comme celle du CZTS(Se) qui sont potentiellement prometteuses pour entrer en compétition, particulièrement avec le CIGS qui utilise l'indium et le gallium qui sont de plus en plus rares et chères.

2 PRODUCTION DE L'ÉLECTRICITÉ À L'AIDE DE DISPOSITIFS PHOTOVOLTAÏQUES À COUCHES MINCES

Depuis quelques décennies, un grand intérêt est porté aux cellules solaires à base de couches minces, qui sont considérées comme la deuxième génération de technologie photovoltaïque (PV). Parmi les cellules solaires déjà commercialisées, on trouve celles du silicium amorphe (a-Si), celles à base de tellure de cadmium (CdTe) et celles à base de diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS).

2.1 Silicium amorphe

Le silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H) présente des propriétés optiques pertinentes à savoir : une bande interdite directe (1,7-1,8 eV) [6], ainsi qu'un coefficient d'absorption élevé dans le visible. Cela permet d'envisager l'élaboration de cellules solaires de quelques centaines de nm, au lieu de plusieurs centaines de μm pour le silicium cristallin. Le silicium amorphe peut être fabriqué à une température relativement basse (150-300 °C) [7] sur une variété de substrats, tels que le verre, le métal et le plastique [8–10]. Typiquement, le dispositif PV est constitué de couches de a-Si :H dopées p et n, et une couche de silicium intrinsèque placée entre ces deux couches (Figure.1). En raison de la densité élevée de défauts, la longueur de diffusion des porteurs de charges dans le silicium amorphe hydrogéné n'est que de 100 nm à 300 nm. Une couche intrinsèque de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur est placée entre les couches

dopées. Par conséquent, un champ électrique intégré à travers la couche absorbante intrinsèque est créé entre les couches dopées p et n.

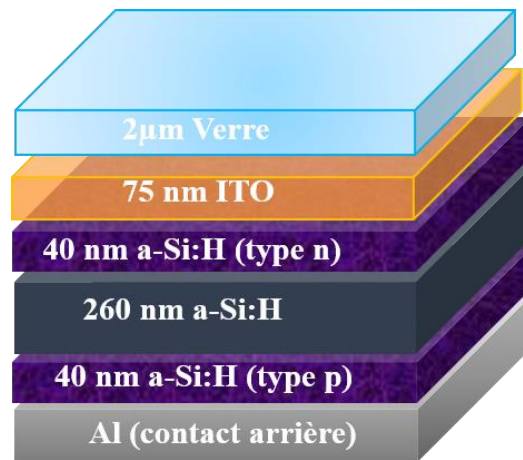


Figure 1. Schéma de base d'une cellule p-i-n en silicium amorphe hydrogéné

Un autre point positif est que les cellules photovoltaïques en silicium amorphe peuvent produire de l'électricité sous faible éclairage. Elles constituent l'une des technologies photovoltaïques les plus respectueuses de l'environnement. Cependant, la principale limite de cette technologie est liée au faible rendement de conversion qui est actuellement de l'ordre de 10,2 % [4]. De même, la dégradation de ces performances a été observée sous un rayonnement de façon prolongée.

2.2 Tellurure de cadmium (CdTe)

Depuis longtemps, le CdTe est reconnu comme un candidat prometteur pour les cellules photovoltaïques et occupe à peu près 10 % du marché des cellules en couches minces. C'est un semi-conducteur qui possède une bande interdite directe de 1,45 eV [11], proche de la valeur idéale théorique pour une conversion optimale du spectre solaire. Il présente un coefficient d'absorption élevé ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) [11], ce qui lui permet d'absorber la majorité des photons ayant une énergie supérieure à sa bande interdite sur une fine couche de quelques µm d'épaisseur. Le CdTe est caractérisé aussi par sa structure chimique simple et par sa stabilité thermique. La figure 2 illustre la structure de dispositif PV de CdTe. Il est constitué d'une jonction p-CdTe/n-CdS, un contact avant d'oxyde transparent et un contact arrière métallique.

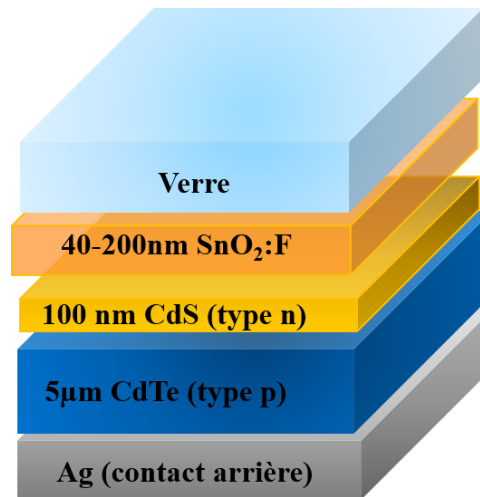


Figure.2 Structure de cellule solaire de CdTe

La technologie de CdTe présente des efficacités intéressantes qui ont atteint 22,1 % pour une cellule et 19,0 % pour un module photovoltaïque [4,5]. Toutefois, la toxicité du cadmium et la rareté du tellure risquent de freiner le développement de cette filière [12,13].

2.3 Matériaux chalcopyrites ($\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$)

Le CIGS est un semiconducteur de type p dont les propriétés optiques intrinsèques sont mieux adaptées que celles du silicium cristallin à la conversion photovoltaïque. C'est un matériau avec une bande interdite direct (1,1-1,2 eV) [7]. Dans sa configuration conventionnelle, une cellule CIGS est constituée d'un empilement de plusieurs matériaux en couches minces comme illustré sur la Figure.3. Une première couche métallique de Mo (0,5 µm) est déposée sur une plaque de verre sodocalcique (Soda-Lime Glass, SLG) qui joue le rôle de contact arrière. La seconde est la couche absorbante de CIGS (type p), épaisse d'environ 2 µm. L'hétérojonction p-n est formée en ajoutant une fine couche appelée «couche tampon», généralement CdS ou de Zn (O.S). Pour compléter la cellule, le CdS est recouvert d'une couche transparente de 300 à 500 nm d'épaisseur, composée d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde transparent conducteur (ITO ou Al : ZnO) qui sert de contact avant pour le dispositif final, tout en étant transparente au rayonnement solaire.

Les rendements records obtenus avec cette technologie sont de l'ordre de 23,35 % pour une cellule et 18,6 % pour un module industriel [4,5]. Cette filière représente ~ 2 % du marché mondial.

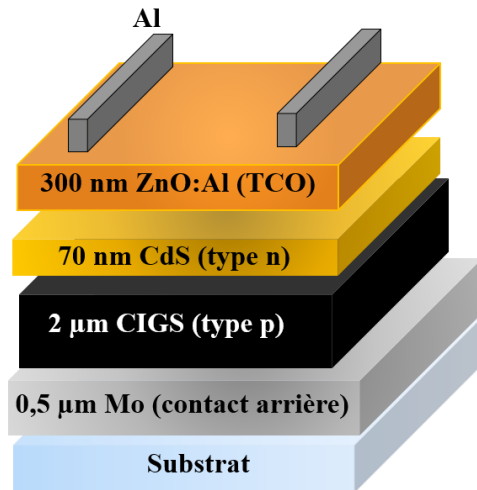


Figure.3 Structure de cellule solaire de CIGS

Ces trois types de cellules PV ont montré des rendements intéressants. Cependant, la pénurie annoncée de l'indium et la toxicité de cadmium limitent jusqu'à un certain point le développement à long terme des filières CIGS et CdTe. Dans ce contexte, les cellules solaires en couches minces doivent faire appel à de nouveaux matériaux utilisant des éléments plus abondants dans la nature, peu coûteux et moins agressifs pour l'environnement.

Dans cette perspective, le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) se présente comme une alternative intéressante grâce à l'abondance de ses éléments constitutifs (étain et le zinc) et à ses excellentes propriétés optoélectroniques. En effet, il possède un coefficient d'absorption élevé ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$) et une bande interdite directe (de l'ordre de 1,5 eV). La combinaison de ses propriétés inégalées fait du CZTS un matériau absorbeur de choix pour la fabrication de cellules solaires à haut rendement et à coût raisonnable.

3 MOTIVATION DU PROJET DE RECHERCHE

En général, la performance d'une cellule solaire est gouvernée par l'ensemble de ses éléments constitutifs. Dans notre cas, l'élaboration d'une phase pure de CZTS n'est pas une tâche facile, puisqu'il s'agit d'un matériau quaternaire avec souvent des écarts par rapport à la stœchiométrie, qui sont à l'origine de la formation des phases secondaires. Ces dernières peuvent potentiellement altérer la phase kèsterite de CZTS qui est indispensable pour la conversion photovoltaïque. En effet, ces phases, limitent grandement l'efficacité du transfert de charges et par conséquent les performances PV. Il est donc primordial de contrôler la composition des films de CZTS [14,15].

Diverses approches physiques et chimiques ont été développées pour l'élaboration de couches minces de CZTS dans des conditions contrôlées [16–22]. En général, les films de CZTS sont élaborés en deux étapes consistant à préparer le précurseur suivi par des traitements thermiques en présence du soufre. Ce post-traitement réactif a pour but de cristalliser le précurseur de CZTS dans sa phase k esterite. Il est r alis e g en eraleme nt à une température supérieure à 500  C en présence du soufre ou du gaz H₂S, connu pour sa haute toxicité et qui nécessite des équipements de sécurité spécifiques. Par ailleurs, malgré les résultats satisfaisants qu'il donne, il s'avère fastidieux et bien souvent complexe, ce qui peut limiter l'exploitation de ce matériel à grande échelle. Il est donc nécessaire d'adopter une approche de synthèse relativement simple, permettant d'obtenir de couche de grande pureté ayant les propriétés requises. C'est dans cette optique que nous avons d ecid e d'explorer la voie de synthèse physique par ablation laser pulsée (ALP), qui est une méthode efficace et flexible pour obtenir des couches minces à basse température avec une st oechiom etrie contrôlée et de haute qualité cristalline. Cette combinaison des propriétés attrayantes de CZTS et du potentiel de l'ALP explique l'intérêt que nous avons port e au développement de dispositifs photovoltaïques de haute conversion de puissance.

4 OBJECTIFS DE LA THÈSE

Dans ce travail de thèse, nous nous proposons de surmonter les obstacles liés à l'élaboration des couches minces de CZTS sans sulfurisation et à leur intégration dans les dispositifs photovoltaïques. Ainsi, nous nous sommes fix es les objectifs suivants:

- (I) Développer une approche physique basée sur l'ablation laser, pour synthétiser directement des couches minces de CZTS sur divers substrats et sans avoir recours à la sulfurisation.
- (II)  tudier l'effet du recuit thermique sur les propriétés structurales, morphologiques et optoélectroniques des films de CZTS.
- (III) Optimiser la composition des films de CZTS, dans le but de les intégrer dans des dispositifs photovoltaïques (PVs) fonctionnels et établir des corrélations entre la composition et les diverses propriétés des films minces de CZTS. Cet objectif constitue un jalon clé pour les études subséquentes.
- (IV) Réaliser des dispositifs photovoltaïques de type Al/n-Si/p-CZTS/ITO sur les films obtenus en (III) et étudier leurs performances PVs.
- (V) Associer les films minces de CZTS avec des nanofils de Si, en faisant croître les films de CZTS par ablation laser pulsée directement sur les nanofils de Si et réaliser de

nouvelles classes de dispositifs photovoltaïques à haut rendement de type Al/nanofils de Si/CZTS/ITO.

- (VI) Agencer les résultats des objectifs (III) et (V) en étudiant l'effet de température de substrat sur l'incorporation du Zn et en intégrant les films CZTS en dispositifs photovoltaïques de structure classique de type (SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO/ITO). Cet objectif a été réalisé en collaboration avec Dr. Edgardo Saucedo de l'IREC-Espagne.

5 ORGANISATION DU MANUSCRIT

Ce travail, présenté sous la forme d'une thèse par articles, est organisé en six parties :

Partie 1 : *Introduction générale* : Cette première partie va servir à mettre en place le contexte de notre projet de recherches et à présenter les objectifs de la thèse.

Partie.2 : *Revue de littérature sur les films minces de CZTS* : Ce chapitre va décrire les différentes propriétés du matériau CZTS et les méthodes de son élaboration (chimiques et physiques). Une revue de la littérature concernant les performances photovoltaïques de cellules solaires de CZTS élaborées par différentes techniques est détaillée. Aussi, une synthèse bibliographique approfondie sur le dépôt de films de CZTS par l'ALP est présentée à la fin du chapitre I.

Partie.3 : *Techniques expérimentales* : Dans cette partie, nous allons présenter de façon détaillée le système de dépôt par ablation laser pulsée. Puis, les différentes techniques de caractérisations utilisées lors de cette étude seront succinctement introduites.

Partie.4 : *Présentation des articles*. Le troisième chapitre sera consacré aux résultats obtenus lors de ce travail par la présentation d'articles publiés (3) ou soumis (2).

Partie.5 : Cette partie résumera les résultats saillants de nos travaux réalisés dans le cadre de cette thèse et présentera les perspectives à ce travail.

RÉFÉRENCES

- [1] S. Bony, G. Bellon, D. Klocke, S. Sherwood, S. Fermepin, S. Denvil, Robust direct effect of carbon dioxide on tropical circulation and regional precipitation, *Nat. Geosci.* 6 (2013) 447–451.
- [2] H.S. Baker, R.J. Millar, D.J. Karoly, U. Beyerle, B.P. Guillod, D. Mitchell, H. Shioyama, S. Sparrow, T. Woollings, M.R. Allen, Higher CO₂ concentrations increase extreme event risk in a 1.5 °C world, *Nat. Clim. Chang.* 8 (2018) 604–608.
- [3] http://www.masen.ma/themes/custom/masen/assets/files/Brochure__Fiches_Fr.pdf.
- [4] M.A. Green, Y. Hishikawa, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A.W.Y. Ho-Baillie, Solar cell efficiency tables (version 52), *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 26 (2018) 427–436.
- [5] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.pdf, page consultée Avril 2020
- [6] A. V. Shah, H. Schade, M. Vanecek, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz,

- J. Bailat, Thin-film silicon solar cell technology, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 12 (2004) 113–142.
- [7] J. Jean, P.R. Brown, R.L. Jaffe, T. Buonassisi, V. Bulović, Pathways for solar photovoltaics, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 1200–1219.
- [8] T. Söderström, F.J. Haug, V. Terrazzoni-Daudrix, C. Ballif, Optimization of amorphous silicon thin film solar cells for flexible photovoltaics, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 114509.
- [9] C. Koch, M.A.N. Abu Ito, M. Schubert, J.H. Werner, Low temperature deposition of amorphous silicon based solar cells, *Mater. Res. Soc. Symp- Proc.* 557 (1999) 749–754.
- [10] B. Yan, J. Yang, S. Guha, Amorphous and nanocrystalline silicon thin film photovoltaic technology on flexible substrates, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 30 (2012) 04D108.
- [11] X. Mathew, P.J. Sebastian, Optical properties of electrodeposited CdTe thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 59 (1999) 85–98.
- [12] M.L. Bustamante, G. Gaustad, Challenges in assessment of clean energy supply-chains based on byproduct minerals: A case study of tellurium use in thin film photovoltaics, *Appl. Energy.* 123 (2014) 397–414.
- [13] V. Fthenakis, K. Zweibel, CdTe PV: Real and Perceived EHS Risks, *Natl. Cent. Photovoltaics Sol. Progr. Rev. Meet.* (2003) 1–3.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] J.L. Brodsky, D.W. Andrews, Doping and alloying of kesterites, *J. Phys. Energy.* 1 (2019) 0–11.
- [17] S. Giraldo, Z. Jehl, M. Placidi, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, Progress and Perspectives of Thin Film Kesterite Photovoltaic Technology: A Critical Review, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1806692.
- [18] S. Giraldo, M. Placidi, E. Saucedo, Kesterite: New Progress Toward Earth-Abundant Thin-Film Photovoltaic, *Advanced Micro- and Nanomaterials for Photovoltaics, Micro and Nano Technologies Elsevier* (2019) 93-120.
- [19] H. Wang, Progress in thin film solar cells based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, *Int. J. Photoenergy.* 2011 (2011) 1-10.
- [20] S. Zhuk, A. Kushwaha, T.K.S. Wong, S. Masudy-Panah, A. Smirnov, G.K. Dalapati, Critical review on sputter-deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) based thin film photovoltaic technology focusing on device architecture and absorber quality on the solar cells performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 171 (2017) 239–252.
- [21] Z. Shi, D. Attygalle, A.H. Jayatissa, Kesterite-based next generation high performance thin film solar cell: current progress and future prospects, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 2290–2306.
- [22] 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, *Prog. Photovolt Res. Appl.* 24 (2016) 879–898.

Chapitre I

**Propriétés des couches minces de
 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et techniques
d'élaboration**

I.1 Introduction

Avant de présenter en détails les résultats obtenus dans le cadre de ce projet de thèse, nous avons jugé utile de rappeler les propriétés fondamentales du composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). Tous les points saillants seront abordés, afin d'avoir une meilleure compréhension des relations propriétés-performances dans les films de CZTS.

Dans un premier temps, nous présenterons l'intérêt du CZTS pour la conversion photovoltaïque, ainsi que ses propriétés cristallographiques, optiques et électriques. Par ailleurs, nous présenterons le diagramme de phase ternaire du CZTS et les différentes phases pouvant coexister et entrer en concurrence avec la phase recherchée de ce matériau. L'effet de la ségrégation de ces phases sur les performances photovoltaïques de la cellule en CZTS, ainsi que les procédés chimiques d'élimination de celle-ci seront également passés en revue. Ensuite, nous rapporterons les techniques d'élaboration les plus citées dans la littérature pour la fabrication des couches minces de CZTS. Par la même occasion, les meilleurs rendements obtenus sur des cellules solaires à base de CZTS élaborés par chaque technique de dépôt seront décrits. Finalement, nous présenterons une revue de la littérature sur l'élaboration de couches minces de CZTS par la technique d'ablation laser pulsée.

I.2 Notions fondamentales sur la théorie de la conversion photovoltaïque

Le fonctionnement des cellules photovoltaïques (PVs) classiques repose sur le principe d'une jonction P-N. Le dispositif PV est constitué d'une superposition de deux types de matériaux semi-conducteurs, dopés différemment. Dans le cas des cellules solaires à base de Silicium (homojonction), l'une des couches (type n) est dopée avec des atomes de phosphore (qui possède un électron de plus sur sa périphérie que le Si). L'autre couche (type p) est dopée au bore (qui possède un électron de moins sur sa périphérie que le Si). Ce déficit en électrons se manifeste sous forme d'un trou qui se déplace dans la couche p comme une charge positive. Le dopage peut être effectué par diffusion thermique ou implantation ionique d'atomes dopants [23,24]. Par ailleurs, lors du contact entre ces deux zones, les électrons et les trous excédentaires dans les parties n et p respectivement vont diffuser à travers l'interface p/n. Ainsi, il se crée une zone chargée positivement du côté du semi-conducteur n et une zone chargée négativement du côté du semi-conducteur p. Cette zone de transition est appelée zone de charge d'espace (ZCE) ou zone de déplétion et où règne un champ électrique intrinsèque E , qui va s'opposer à la diffusion de porteurs libres majoritaires de part et d'autre de la jonction (figure I.1(a)). D'un autre côté, les niveaux énergétiques de Fermi des deux couches s'alignent, ce qui

provoque une courbure des bandes de conduction et de valence. Ce qui se traduit par l'apparition d'une différence d'énergie potentielle électrostatique notée qV_d . (Figure I.1.b).

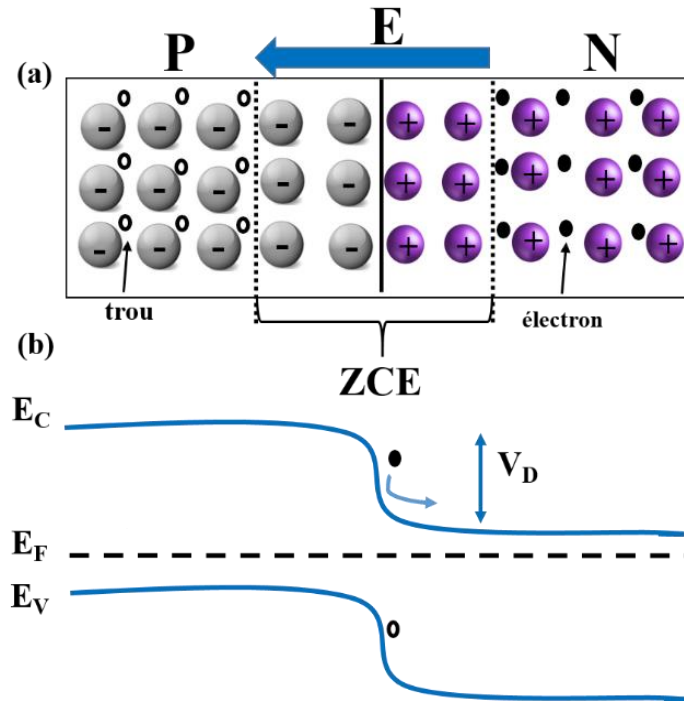


Figure I.1 (a) Représentation de la jonction p-n avec la zone de charge d'espace. (b) Diagramme de bande typique d'une jonction p-n. E_V , E_C et E_F représentent respectivement les énergies des bandes de valence, de conduction et du niveau de Fermi.

Lorsque la jonction est soumise à un rayonnement lumineux, les paires électrons-trous photogénérées vont être séparées par le champ électrique régnant dans la ZCE. Les électrons vont se déplacer vers la zone n tandis que les trous le feront vers la zone p. Le déplacement des porteurs de charges crée un courant photogénéré (I_{ph}). La cellule solaire est complétée par des contacts métalliques sur les faces avant et arrière permettant de collecter les électrons-trous photogénérés et récupérer ainsi le courant I_{ph} photogénéré par la cellule.

I.2.1 Paramètres caractéristiques d'une cellule photovoltaïque

Afin d'évaluer la qualité des dispositifs PVs, les caractérisations courant-tension $I(U)$ sous obscurité et sous illumination sont indispensables. Dans le cas idéal, une cellule solaire est modélisée par une diode (jonction p-n) en parallèle avec une source de courant (courant photogénéré). Son circuit équivalent est schématisé sur la figure I.2.

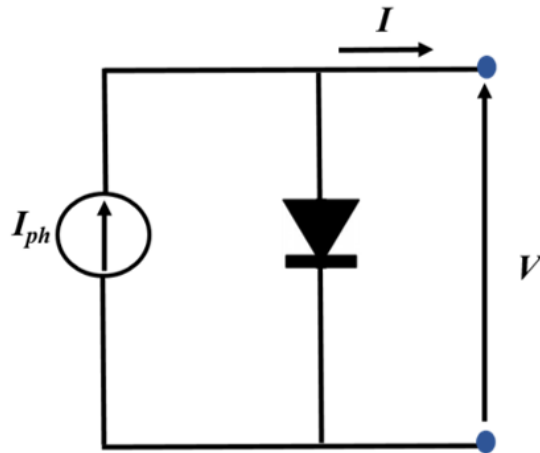


Figure I.2 Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque idéale

Le courant total I qui traverse une cellule photovoltaïque sous éclairage, peut-être exprimé sous la forme de l'expression suivante :

$$I = I_s \left(e^{\frac{eU}{nk_B T}} - 1 \right) - I_{ph} \quad \text{Équation I.1}$$

Où :

I_s : le courant de saturation (A),

U : la tension appliquée (V).

e : la valeur absolue de la charge élémentaire.

n : le facteur d'idéalité de la cellule.

K_B : la constante de Boltzmann.

T : la température (K).

I_{ph} : le photo-courant (A).

La courbe I-U illustrée sur la figure I.3 permet de déduire les 4 principaux paramètres d'un dispositif PV :

- J_{CC} : la densité du courant de court-circuit, générée sous illumination à tension nulle.
- V_{CO} : la tension à circuit ouvert, délivrée sous illumination à courant nulle.
- η : le rendement de conversion de puissance, correspondant au rapport de la puissance électrique maximale générée sur la puissance du rayonnement incident. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\eta = \frac{I_{Max} \times V_{Max}}{P_{incident}} \quad \text{Équation I.2}$$

- FF : le facteur de forme, paramètre important pour évaluer la qualité d'une cellule, égal au ratio de la puissance maximale débitée par la cellule et le produit $J_{CC} \times V_{CO}$, soit :

$$FF = \frac{I_{Max} \times V_{Max}}{J_{CC} \times V_{CO}} \quad \text{Équation I.3}$$

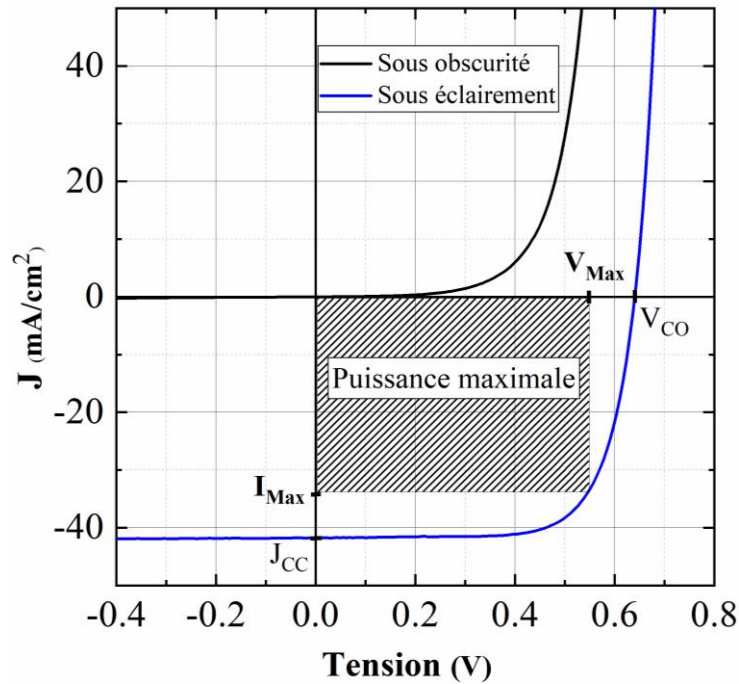


Figure I.3 Caractéristiques I-U d'une cellule solaire sous obscurité et sous éclairage.

Dans le cas réel, d'autres paramètres électriques sont pris en compte. Ils présentent les effets résistifs et les courants de fuites qui auront pour effet de réduire les performances PVs de la cellule. La figure I.4 illustre le schéma électrique équivalent de la cellule solaire réelle.

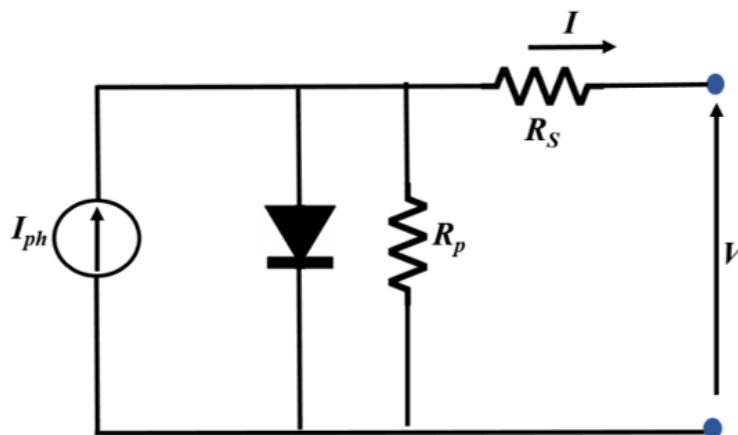


Figure I.4 Schéma électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque réelle. R_s est la résistance série du circuit. R_p est la résistance parallèle du circuit.

L'équation caractéristique de la cellule réelle est alors donnée par :

$$I = I_s \left(e^{\frac{e(U-R_s I)}{nk_B T}} - 1 \right) - \frac{(U-R_s I)}{R_p} - I_{ph} \quad \text{Équation I.4}$$

Par conséquent, on distingue les deux paramètres électriques suivant :

- La résistance série (R_s) : due principalement à la résistivité des couches minces semi-conductrices constituant la cellule, ainsi qu'aux contacts métalliques (avant et arrière).
- La résistance parallèle ou shunt (R_p) : correspond à la présence de courant de fuite, provoquée principalement par les défauts de croissance des différents composants de la cellule solaire.

Les valeurs de R_s et R_p peuvent être déterminées géométriquement, à partir de la caractéristique I-U en prenant respectivement les pentes inverses au point V_{CO} et J_{CC} . Ces deux résistances ont une grande influence sur la valeur du FF.

I.3 Intérêts du CZTS pour le photovoltaïque

Le CZTS est composé d'éléments abondants et relativement peu toxique comparativement aux éléments des cellules GIGS contenant du gallium et de l'indium [25–27]. Leurs propriétés optiques (bande interdite directe et coefficient d'absorption élevé) en font un matériau prometteur dans l'élaboration de couches minces pour des dispositifs photovoltaïques. En effet, du fait de l'intérêt des matériaux kèsterites, plusieurs travaux de recherche sont consacrés à la fabrication de CZTS et à l'étude de ses propriétés. L'évolution du nombre de publications par année portant sur le CZTS est illustrée sur la figure I.5. Il y a donc un intérêt soutenu pour l'intégration des films de CZTS dans les cellules solaires.

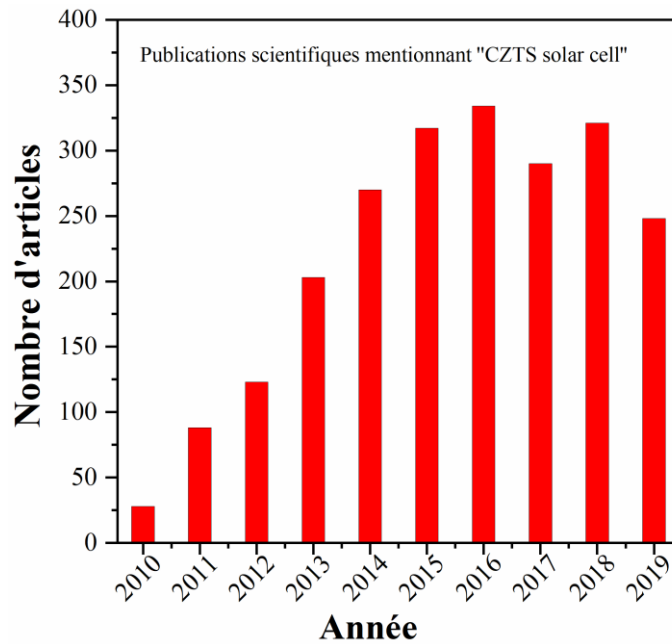


Figure I.5 Évolution du nombre d'articles publiés sur $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pour la période 2010-2019 (base de données : Web of science)

Le composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a vu le jour en 1967 par Nitsche et al [28]. Cependant, il n'a été intégré dans un dispositif photovoltaïque (PV) qu'en 1996 [29]. En effet, Katagiri et al [29] ont synthétisé des films de CZTS sur des substrats de Mo/verre par la méthode d'évaporation par faisceau d'électrons (Electron- Beam Evaporation), suivi par un recuit dans une atmosphère de N_2 et de H_2S (5 %). Ce recuit est suivi par le dépôt d'une couche de CdS (semiconducteur n). Ensuite, une couche de ZnO:Al a été déposée par pulvérisation cathodique pour former un empilement de type ZnO:Al/n-CdS/p-CZTS/Mo/SLG. Cette cellule avait délivré une efficacité de conversion de puissance (PCE) de 0,66 % avec une V_{CO} de 400 mV. Par la suite, Friedlmeier et al [30] ont rapporté en 1997, une PCE de 2,3 % et un V_{CO} de 470 mV sur la même structure. Ces premières études ont donc conduit à la recherche des stratégies efficaces pour améliorer les propriétés des couches minces de CZTS. Les performances PVs des cellules solaires en CZTS ont connu une augmentation significative au cours des dernières années. La figure I.6 illustre l'évolution de la PCE au bout de 22 années de recherches.

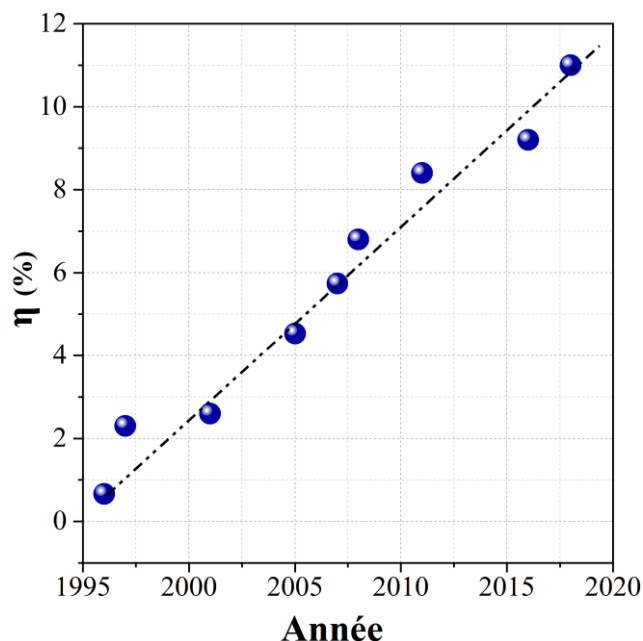


Figure I.6 Évolution de l'efficacité maximale des cellules PVs à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ au cours de la période 1996-2018 [29–37].

I.4 Propriétés du CZTS

I.4.1 Structure cristalline

Les semi-conducteurs à base de CZTS sont dérivés de la structure chalcopyrite du CuInS_2 (CIS), dans laquelle la moitié des atomes d'indium est remplacée par les atomes du zinc et l'autre moitié par l'étain. Quant au semi-conducteur CIS, il est dérivé du ZnS qui cristallise dans la structure sphalérite cubique (Zinc-Blende). La figure I.7 montre le schéma des substitutions consécutives possibles.

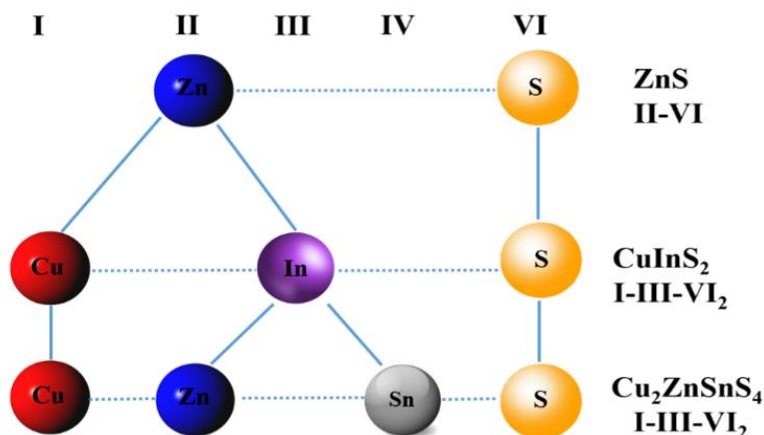


Figure I.7 Familles de semi-conducteurs binaire et ternaire dont le CZTS est issu

Le matériau CZTS cristallise dans deux structures cristallines: k esterite-KS (groupe d'espace $\bar{I}4$) et stannite-ST (groupe d'espace $\bar{I}4_2m$) [38,39]. Les mailles cristallographiques de ces structures sont illustrées dans la figure I.8.

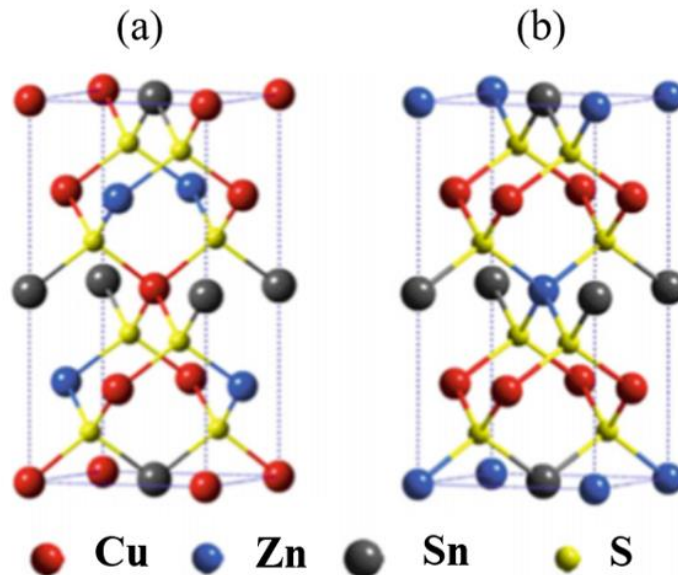


Figure I.8 Représentation des structures cristallines de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ de type (a) K esterite et (b) Stannite [40].

Elles sont caractérisées par le même système cristallin tétragonal, mais avec un positionnement cationique de Cu et Zn diff erent. En effet, dans la structure KS, les couches cationiques de Cu et Zn s'alternent pour produire une séquence d'empilement de plans ($[\text{Cu-Sn}] - [\text{Cu-Zn}] - [\text{Cu-Sn}] - [\text{Cu-Zn}] -$), alors que dans la structure ST, les couches de Zn et Sn s'alternent avec Cu-Cu pour former l'empilement ($-[\text{Zn-Sn}] - [\text{Cu-Cu}] - [\text{Zn-Sn}] - [\text{Cu-Cu}]$).

Par ailleurs, Il est fortement possible d'avoir la coexistence de KS et ST, car la différence entre leurs énergies de formations est faible (~ 3 meV / atome) [41,42]. En outre, des calculs théoriques bas es sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) «Density Functionnal Theory» ont montré que la structure k esterite est plus stable que la structure stannite [41,43,44]. Schorr et al [45] ont par la suite confirm e expérimentalement à travers la caractérisation de CZTS par la diffraction de neutrons que la structure k esterite est plus stable que la structure stannite. Cette étude a aussi révélé une distribution désordonnée de Cu et Zn, due à leurs rayons ioniques voisins [40], ce qui entra ene la formation d'une nouvelle structure dite «k esterite désordonnée». D'autre part, il a été d emontr e que la température critique T_c pour la transformation de la structure k esterite ordonnée en structure désordonnée est proche de 260°C

[46–48]. L'analyse de la structure cristalline de la phase k esterite au moyen des rayons X montre des pics de diffraction correspondant aux plans (002), (110), (101), (112), (103), (200), (105), (220/204), (312/116), (008), (211), (213), (224) et (332) avec une orientation préférentielle suivant le plan (112) (JCPDS N 00-026-0575). Les paramètres de maille «a» et «c» sont respectivement 5,427   et 10,871   [38].

I.4.2 Propriétés optiques

Le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ possède un coefficient d'absorption  lev e de l'ordre de 10^4 cm^{-1} dans le domaine du rayonnement visible [26,49]. Ce qui signifie que des couches minces (de 1   2 μm d'épaisseur) peuvent absorber la quasi-totalité de la lumière incidente et être efficacement utilisées pour la conversion photovoltaïque. CZTS est un semi-conducteur à bande interdite (E_g) directe de l'ordre de 1,56 eV [26,41,49]. Cependant, il a été observ e expérimentalement que la valeur de E_g dépend largement de la pureté du CZTS et de sa composition. En effet, de nombreux auteurs [50–52] ont mis en évidence l'effet de la variation de la composition chimique sur la valeur de E_g . Tanaka et al [50] ont montré que la valeur de la bande interdite du CZTS passait de 1,40 à 1,62 eV, lorsque le rapport cationique $\frac{[\text{Cu}]}{([\text{Zn}]+[\text{Sn}])}$ diminuait de 1   0,8. D'autre part, le dopage avec des éléments (Ag, Mg, Cd, Ga, Si, Ge, Sb, Mn, Fe, Ni) [53] conduit à une variation de la valeur de E_g du CZTS et CZTSe. En effet, Agawane et al [54] ont  labor e des films de $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SnS}_4$ dont le gap a augment e de 1,35 à 1,7 eV avec la concentration en Fe. Hamdi et al [55] ont constaté que E_g du compos e $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x})\text{S}_4$ atteignait 1,7 eV pour une teneur en silicium égale à $x = 0,5$.

I.4.3 Propriétés  lectriques

Le CZTS est un semiconducteur intrinsèquement de type p (sans aucun dopage) dû aux défauts cristallins. Plusieurs types de défauts peuvent être form es lors de la croissance des films de CZTS : lacunes (V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} , et V_{S}), défauts substitutionnels (Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , Cu_{Sn} , Sn_{Cu} , Zn_{Sn} , et Sn_{Zn}), et défauts interstitiels (Cu_i , Zn_i , et Sn_i). Chen et al [56] ont rapport e à travers leurs calculs théoriques, que le caractère p du CZTS est principalement li e à la présence des défauts de type Cu_{Zn} . Ces derniers ont une énergie de formation plus faible par rapport à celle des lacunes de Cu (V_{Cu}) et sont ainsi plus susceptibles de se former.

Par ailleurs, la densité de porteurs de charges dépend des conditions de dépôts et de la composition de CZTS. Il a été rapport e dans l'article [57] que la densité de porteurs augmentait de 10^{15} à 10^{18} cm^{-3} , lorsque le rapport de $\frac{[\text{Cu}]}{([\text{Zn}]+[\text{Sn}])}$ passait de 0,8   1. Alors qu'une diminution

de la résistivité électrique a été observée pour la même variation de ce rapport. Par ailleurs, des valeurs de la mobilité comprises entre 6,3 et 11,6 cm²/(V. s) sont rapportées pour les films de CZTS élaborés par pulvérisation cathodique [58].

I.5 Phases secondaires

1.5.1 Diagramme de phase de CZTS

Comme nous l'avons reporté dans la section précédente, les propriétés physiques des films de CZTS sont sensibles à la variation de sa composition chimique. Par conséquent, le contrôle de cette composition, lors de la croissance de CZTS, est primordial pour obtenir la phase kèsterite qui est indispensable pour avoir de bonnes performances photovoltaïques. Cependant, synthétiser une phase stable et pure de CZTS est une tâche très compliquée relevant du défi, en raison de plusieurs facteurs : tout d'abord la stœchiométrie complexe de ses quatre éléments constitutifs, dont chacun se comporte indépendamment des autres selon les conditions de synthèse. D'un autre côté, la présence d'une zone étroite d'équilibre entraîne la coexistence de phases secondaires extrêmement nuisibles pour les propriétés photovoltaïques de cellules solaires à base de CZTS. En effet, les travaux de Olekseyuk et al [59] et Scragg et al [60] sur le diagramme de phase de ce système quaternaire (Figure I.9), ont montré que la formation de CZTS monophasé n'existe que dans une zone étroite de stabilité et qu'une déviation de la composition stœchiométrique mène facilement à l'apparition de phases parasites comme Cu_xS, ZnS et SnS_x qui seront en compétition avec la phase pure de CZTS.

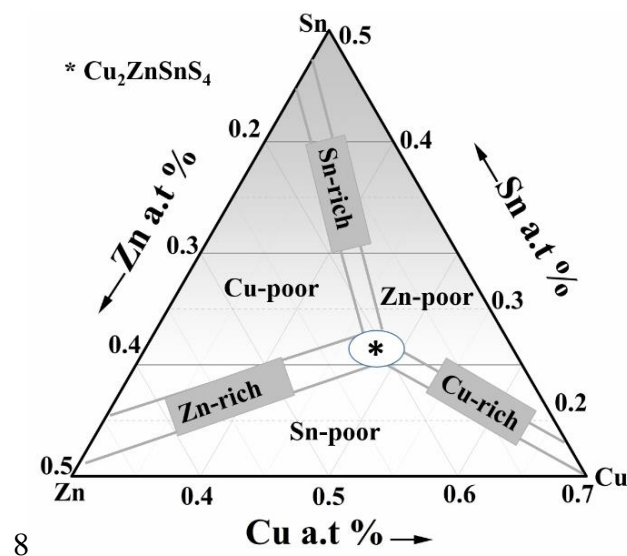


Figure I.9 Diagramme de phase ternaire représentant la zone de stabilité de CZTS et indiquant les zones d'existence de phases secondaires [60]

1.5.2 Impact des phases secondaires sur les performances PVs

Les phases secondaires peuvent être présentes soit au niveau de la surface de CZTS, soit en volume ou bien à l'interface Mo/CZTS. Elles peuvent perturber potentiellement les propriétés du CZTS. Le tableau ci-dessous adapté de [68,69] résume les caractéristiques de ces phases ainsi que leurs effets néfastes sur les performances PVs des dispositifs de CZTS.

Tableau I.1 Propriétés des phases secondaires et leurs effets sur les performances PVs des cellules solaires à base de CZTS

Composé	Bande interdite (eV)	Propriétés électriques	Effet sur les performances PVs
Cu_xS	1,2-2,2	Type p , Sc dégénéré (caractère métallique)	Provoque des courts-circuits dans la cellule PV à cause de la diffusion du cuivre.
Cu_2SnS_3	0,9-1,3	Type p	Limite V_{CO}
ZnS	3,6	Type n et très résistif	Augmente la résistance série de la cellule et affecte FF et J_{CC}
SnS_2	2,2	Type n	Peut former une diode avec CZTS ainsi qu'une barrière pour la collection des charges, ce qui affecte le V_{CO} et la résistance shunt.

1.5.3 Procédés de décapage

L'apparition des phases secondaires semble inévitable lors de la croissance de films de CZTS. Pour cela, divers décapages chimiques (etching) ont été développés pour éliminer leur présence surfacique. Cela consiste à immerger l'échantillon dans une solution chimique sous des conditions de température et de concentration bien définies. En effet, ce procédé permet d'enlever de manière sélective les phases secondaires, et améliore ainsi la qualité de la surface sur laquelle le semiconducteur N sera déposé. Les différentes solutions chimiques, rapportées dans la littérature pour l'élimination de ces phases secondaires de la surface du CZTS, ainsi que les conditions expérimentales sont reportées dans le tableau I.2.

Tableau I.2 Conditions de décapages des phases secondaires rapportées dans la littérature

Phases secondaires	Solution de décapage	Conditions expérimentales	Réf
Cu_xS	KCN	Concentration (10 % w/w), à l'ambiante, 1 min	[70,71]
ZnS	HCl	(5 % v/v). $T^{\circ} \sim 75^{\circ}C$, 5 min	[72]
SnS_x	$(NH_4)_2S$	(4-22 % (w/w), 1 min	[73]
Cu_2SnS_3	$Br_2/MeOH$	0.02 M, à l'ambiante, 1 min	[74]

Par ailleurs, les différentes études menées sur l'effet de décapage chimique sur la qualité de la surface de CZTS ont révélé une amélioration significative des performances PVs des cellules solaires. A titre d'exemple, Andrew et al [72] ont montré, à travers les mesures Raman ($\lambda=325$ nm) effectuées sur des films de CZTS contenant du ZnS, que le décapage à HCl (5% v/v) pendant 300 secondes et à $75^{\circ}C$, conduit à une disparition quasi-totale du ZnS. De plus, l'efficacité photovoltaïque a augmenté de 2,7 à 5,2 %. Dans le cas de la présence du Cu_2S , un décapage chimique par KCN s'est avérée très efficace et a permis de booster les performances PVs [75,76].

I.6 Méthodes d'élaboration des couches minces de CZTS

Le CZTS peut être déposé en couche mince par deux grandes catégories de procédé de synthèse : Les méthodes chimiques (en solution) et les méthodes physiques (sous vide). Dans cette section, nous allons décrire de manière non exhaustive quelques-unes de ces différentes techniques.

I.6.1 Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques sont les plus communément utilisées pour élaborer les couches minces de CZTS à cause de leur facilité de mise en œuvre et faibles coûts d'investissement (CAPEX : capital expenditure). La synthèse chimique se fait principalement en deux étapes : préparation d'un film à base de précurseurs suivie d'une sulfurisation. On peut distinguer les méthodes chimiques suivantes :

I.6.1.1 Dépôt par Sol-Gel

La technologie sol-gel (correspondant à l'abréviation de « solution-gélification ») a connu un grand essor dans l'élaboration des matériaux sous diverses formes. Elle présente l'avantage

majeur d'être réalisée à basse température. Elle fait partie de ce qu'on appelle communément «la chimie douce» et permet de préparer une large variété de matériaux (couche mince, poudre, fibres). Ce procédé se fait en deux grandes étapes : la synthèse du «sol» puis la formation du «gel». La préparation de la solution se fait par la dissolution des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) dans un solvant (alcool et/ ou eau) et un stabilisateur. Ensuite, la solution évolue chimiquement par le biais des réactions de condensation et passe de l'état liquide à un état colloïdal pour former le gel. La solution colloïdale ainsi formée peut-être déposée sur différents substrats pour obtenir des couches minces d'une centaine de nm à quelques μm d'épaisseur. Les techniques de dépôts les plus fréquemment utilisées sont : l'enduction centrifuge (spin-coating), ou le trempage-retrait (dip-coating).

➤ **Le dépôt par l'enduction centrifuge (Spin-coating) :**

Cette technique consiste à déposer une faible quantité d'une solution visqueuse contenant les précurseurs métalliques sur un substrat installé sur un appareil muni d'un disque en rotation avec une vitesse parfaitement contrôlée et appelé spin-coater. Ainsi, le gel est étalé par centrifugation sur le substrat tournant à la vitesse choisie (généralement de plusieurs milliers de tours par minute). Les forces de centrifugation permettent d'éjecter le surplus du substrat et d'augmenter la vitesse d'évaporation des solvants les plus volatils (figure I.11). Un traitement thermique adéquat, généralement à l'air libre, est indispensable pour évaporer le solvant restant et donner naissance à la couche du matériau. L'épaisseur des films dépend principalement du nombre de dépôts effectués. Plusieurs paramètres influent sur les propriétés du film de CZTS. Il y a ceux liés à la solution gélifiée et qui sont principalement la viscosité et la concentration [76], ainsi que ceux liés au solvant utilisé [77]. Enfin, on a les paramètres liés à l'appareil et qui sont la vitesse et la durée de rotation du substrat [78].

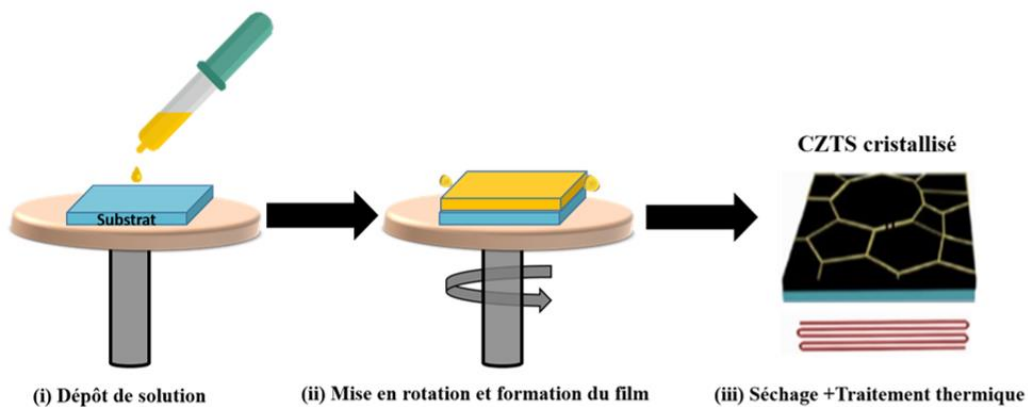


Figure I.11 Procédé de fabrication des films minces par le procédé spin coating

➤ Le dépôt par trempage-retrait (dip-coating) :

Elle consiste à tremper, pendant un temps bien défini, le substrat dans une solution contenant les précurseurs à déposer, puis à le retirer soigneusement afin d'obtenir un film d'épaisseur homogène. Là aussi, un traitement thermique adéquat est requis. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat (figure I-12). À la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme. L'épaisseur du dépôt dépend principalement de la viscosité, de la concentration totale en ions métalliques [79], de la vitesse à laquelle le substrat est retiré ainsi que du nombre de trempages.

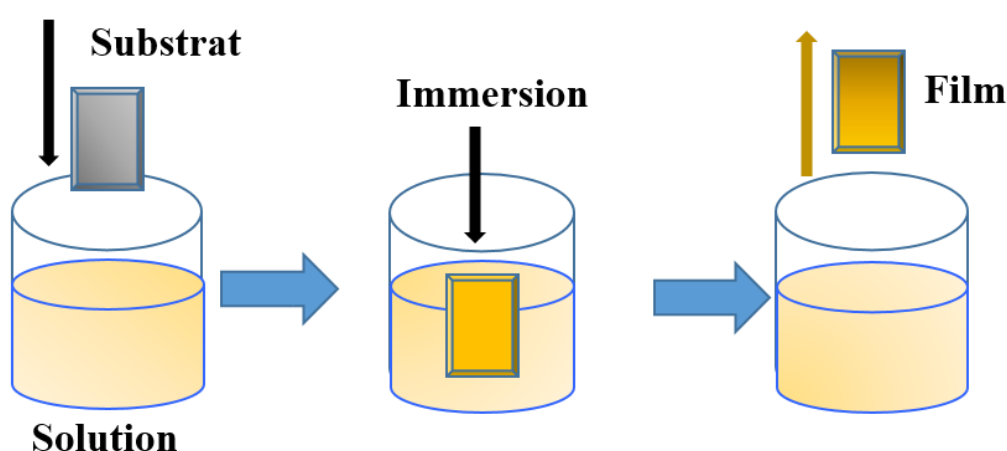


Figure I.12 Illustration du dépôt par dip-coating.

I.6.1.2 Dépôt par la pulvérisation chimique réactive (Spray)

La pulvérisation chimique réactive dite spray, est une technique de dépôt largement utilisée pour déposer différents types de matériaux en couches minces. Elle repose sur le principe de décomposition thermique d'un aérosol. En effet, elle consiste à répandre, à l'aide d'un atomiseur spécifique, une solution aqueuse en fine gouttelettes contenant des précurseurs du matériau à déposer (généralement des chlorures ou des nitrates qui sont facilement soluble dans l'eau ou l'alcool) sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique en surface et provoque ainsi l'évaporation complète des solvants lors de la formation du matériau désiré. Les propriétés du film de CZTS, telles que la microstructure et l'épaisseur du film, dépendent de la concentration et du volume de la solution [80,81], de la température de substrat [82–84] et du temps de dépôt [85].

1.6.1.3 Dépôt par électrodéposition

L'électrodéposition est une technique de revêtement électrochimique en phase liquide. Elle consiste à déposer un film mince sur un substrat conducteur relié par une électrode et immergé dans un bain électrolytique. La solution électrolytique est obtenue par dissolution de sels métalliques (en général des chlorures ou des sulfates) dans de l'eau dé-ionisée, en présence d'un agent complexant et d'un agent stabilisateur de pH. Une différence de potentiel est appliquée à travers l'électrolyte entre une électrode et un substrat (électrode de travail), ce qui provoque le transfert des cations présents dans l'électrolyte vers la surface de la cathode pour former le dépôt métallique. Les épaisseurs obtenues avec cette technique vont de quelques nm à plusieurs centaines de μm . Le contrôle de la qualité des couches minces produites par cette technique passe par l'optimisation de plusieurs paramètres, tels que la tension appliquée [86], le pH de la solution [87–89], la concentration des précurseurs et le temps du dépôt [90].

Ce procédé est largement utilisé en industrie pour les revêtements sur de grandes surfaces, comme dans l'industrie automobile, la galvanisation et l'anticorrosion.

1.6.2 Méthodes physiques

1.6.2.1 Dépôt par pulvérisation cathodique (Sputtering)

La pulvérisation cathodique est une méthode de dépôt de couches minces affiliée à la famille des dépôts sous vide dits PVD (de l'anglais Physical Vapor Deposition). Elle repose sur la création d'un plasma localisé autour d'une «cible» du matériau à déposer (la cathode), à l'aide d'un gaz porteur neutre (généralement l'argon) qui subit une décharge de courant direct (DC dans le cas des cibles métalliques) ou en radiofréquence (RF dans le cas des diélectriques) dans une enceinte à basse pression. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes du gaz porteur qui se trouvent ainsi attirés par la cathode et viennent donc la bombarder en y arrachant ses atomes. Le flux atomique créé se condense sur un substrat électriquement connecté comme anode. Dans certains cas, la pulvérisation cathodique permet aussi le dépôt de multicouches par l'utilisation simultanée de deux ou plusieurs cibles. À titre d'exemple, la figure I.13 représente le principe de dépôt de matériau CZTS par cette technique.

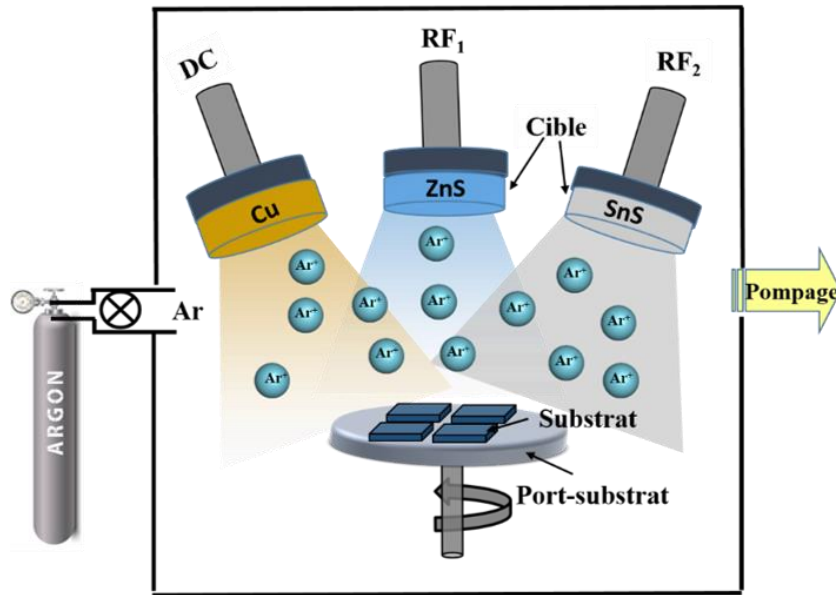


Figure I. 13 Schéma de principe de dépôt de CZTS par pulvérisation cathodique

De plus, cette technique offre la possibilité de déposer une variété de couches minces en introduisant dans l'enceinte sous vide, en plus du gaz porteur, des gaz réactifs: soit de l'azote (N_2) pour former des nitrures (HfN , AlN , TiN , etc) [91,92] ou bien de l'oxygène (O_2) pour les oxydes (TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2) [93]. Les gaz injectés vont alors réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés des cibles pour former le matériau souhaité au niveau du substrat. Dans ce cas, la pulvérisation est appelée pulvérisation cathodique réactive.

Il existe plusieurs paramètres qui gouvernent la qualité des couches minces élaborées par la pulvérisation cathodique : la puissance appliquée sur la cible [94], la pression partielle des divers gaz [95] et la température du substrat [96].

I.6.2.2 Dépôt par évaporation thermique

L'évaporation thermique sous vide (10^{-5} à 10^{-7} Torr) est une méthode de fabrication de couches minces par effet joule. Le matériau à déposer est placé dans un creuset enroulé d'un élément chauffant ou directement sur un élément chauffant dédié à cet effet. Le matériau contenu dans le creuset s'évapore progressivement et les espèces sublimées sont déposées par condensation sur un substrat.

La co-évaporation permet aussi de déposer des matériaux binaire, ternaire et quaternaire en utilisant plusieurs creusets. Shin et al [35] ont déposé de films de CZTS sur des substrats de Mo par évaporation sous vide. En effet, du Cu, Zn, Sn et S ont été placés dans des creusets de

tungstène. Le substrat a été maintenu à une température de 150 °C permettant le contrôle de la croissance cristalline du CZTS au fur et à mesure de l'arrivée des vapeurs réactives. Les films ainsi élaborés ont été intégrés dans des dispositifs PVs avec un rendement de 8.4 %.

I.6.2.3 Dépôt par Ablation laser pulsée (ALP)

L'ablation laser pulsée (Pulsed Laser Deposition) est une technique d'élaboration de dépôt de couches minces à l'aide d'un faisceau laser impulsionnel. En effet, ce dépôt est réalisé en irradiant par un faisceau laser une cible placée dans une enceinte sous vide ($\sim 10^{-6}$ Torr). Ce qui permet d'arracher une quantité significative de la matière sous forme de plasma. Les espèces éjectées perpendiculairement à la cible viennent se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis. Le principe de base de l'ALP est schématisé sur la figure I.14.

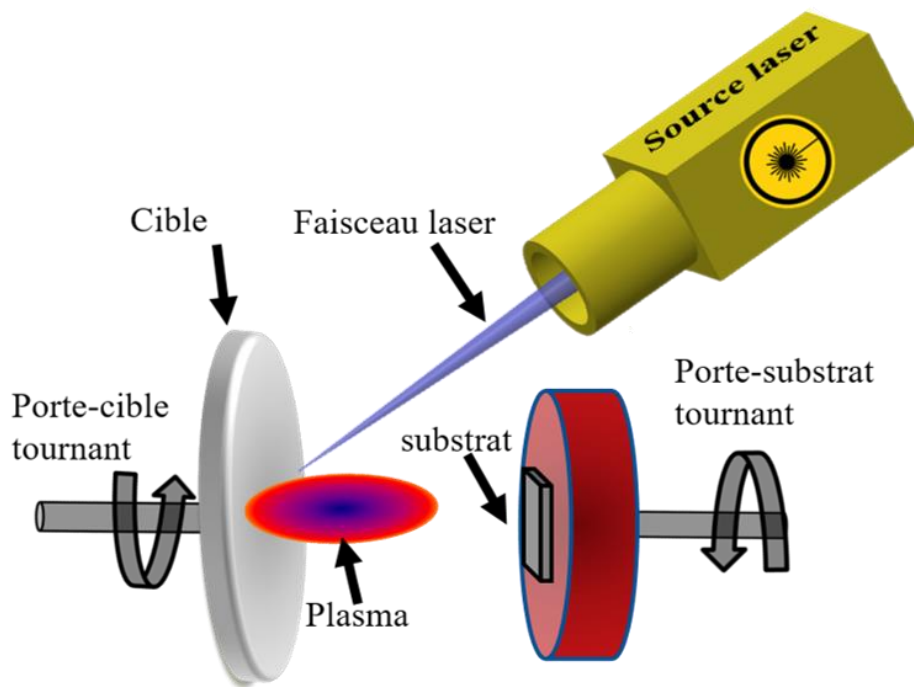


Figure I.14. Principe de dépôt par ablation laser pulsée

L'ALP est une méthode de dépôt versatile et qui est bien connue pour sa capacité à assurer un transfert fidèle de la composition de la cible au film. Par conséquent, elle est considérée comme la technique de dépôt la plus appropriée pour surmonter les problèmes liés à la déviation stœchiométrique des couches minces de CZTS. En outre, le dépôt de films CZTS peut être effectué à basse température, contrairement aux autres techniques concurrentes, puisque

l'énergie cinétique des espèces éjectées est suffisamment élevée pour assurer la mobilité requise des atomes vers le substrat [97,98].

Nous reviendrons en détails sur cette technique dans le chapitre II, puisque nous l'avons amplement utilisée dans notre travail.

I.7 Post-traitement des films de CZTS

Les dépôts de CZTS effectués par ces différentes méthodes (physiques et chimiques) sont souvent suivis d'un traitement thermique, dans une atmosphère contenant du soufre (poudre de soufre ou bien gaz réactif de N₂ et de H₂S). Sachant que dans la plupart des cas, le CZTS est déposé à l'ambiante et parfois sous forme de précurseur de CZT (dépourvue de soufre), l'étape de sulfuration est indispensable pour l'incorporation du soufre, la cristallisation de la phase de CZTS et la densification du film.

Ce processus se déroule dans tube de quartz placé dans un four tubulaire à trois zones de chauffage. Les substrats sont placés dans une boîte de graphite contenant une certaine quantité du soufre. La poudre de soufre est utilisée pour assurer la vapeur de soufre à l'intérieur du tube tout au long du processus. Initialement, un vide primaire est créé dans le tube à l'aide d'une pompe primaire pour éliminer l'oxygène et éviter éventuellement l'oxydation du matériau durant le recuit. Ensuite, un flux d'azote ou d'argon est introduit permettant le transport de la vapeur de soufre à l'intérieur du tube. La sulfuration est généralement réalisée à des températures autour de 500 °C.

Plusieurs paramètres peuvent affecter la qualité des films sulfurés, on peut citer: la température et le temps du recuit [99,100], la quantité du soufre ajouté [101] et la pression [102,103]. Plusieurs travaux ont été menés sur l'optimisation des paramètres de recuits pour les k sterites. Par exemple, Emrani et al [104] ont étudié l'effet de la température de sulfuration sur les propriétés de CZTS. Ils ont conclu qu'une température de 550 °C est l'optimum pour l'obtention d'une structure k sterite bien cristallis e, dépourvue de phases secondaires et avec une morphologie dense et compacte. Tandis qu'une température  lev e de 575 °C provoque la dégradation du matériau par l'apparition des pores à l'interface de CZTS/Mo. D'autre part, Jun He *et al* [105] ont tenté d'optimiser la pression de sulfuration. Pour cela, ils ont effectué des recuits en présence de soufre à différentes pressions, allant de 1 à 20 Torr. Ils ont montré que la microstructure, la composition et les paramètres photovoltaïques sont sensibles à la pression dans le tube. Ainsi, une pression de 10 Torr a été retenue comme convenable pour assurer la formation de la phase k sterite.

I.8 Intégration de couches minces de CZTS dans les dispositifs photovoltaïques

Les couches minces de CZTS élaborées par les voies de synthèse chimiques ou physiques rapportées dans la partie précédente, ont été intégrées dans des dispositifs photovoltaïques de configuration SLG/Mo/p-CZTS/n-CdS/ZnO/ITO. Le tableau I.3 regroupe les performances photovoltaïques des meilleures cellules solaires à base de CZTS à date, réalisées par les différentes techniques de dépôts.

Tableau I.3 Efficacité maximale obtenue à date sur les cellules solaires à base de CZTS élaborées par différentes techniques

Technique	Institut ou industrie	Notes	Conditions de recuit	η (%)	V_{co} (mV)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	Réf
Spin coating	NTU University	1 μ m-CZCTS (incorporation de Cd)	580 °C, (S)	9,2	581	24,1	66	[106]
Spray Pyrolysis	Konan University (Japan)	1 μ m -CZTS Décapage par KCN et HCl	600 °C (20 mg de S)	8,1	670	20	61	[107]
Électrodéposition	Osaka University (Japan)	1 μ m -CZTS (Cu, Zn, Sn). Décapage par KCN	590 °C (S)	7,9	719	17,7	62,9	[108]
Pulvérisation cathodique	UNSW (Australie)	800 nm-CZTS (Cu/ZnS/SnS), Post-traitement de l'hétérojonction	560 °C (RTA-SnS+S)	11	731	21,74	69,3	[37]
Co-évaporation	IBM (USA)	600 nm-CZTS (Cu, Zn, Sn, S), Traitement sur une plaque chauffante à 150 °C pendant 5min	570 °C	8.4	661	19,5	65,8	[35]
Ablation laser	DTU-UNSW	400 nm-CZTS. Décapage par KCN	560 C, (RTA-SnS+S)	5.2	616	17,6	47,9	[109]

Comme le montre ce tableau, les paramètres PVs dépendent fortement des procédés de synthèse. Il est intéressant de noter aussi que les meilleures performances PVs des cellules solaires ont été obtenues par la pulvérisation cathodique. Cependant, de manière inattendue, les cellules solaires réalisées par l'ablation laser pulsée (ALP) possèdent des performances relativement faibles. Une analyse bibliographique approfondie de la croissance de films de CZTS par l'ALP doit permettre la compréhension, l'identification et l'évaluation des facteurs à l'origine de ces performances PVs.

I.9 Étude bibliographique sur la synthèse de films minces de CZTS par ablation laser pulsée

Au cours des dernières années, de nombreux travaux de recherche ont été menés sur l'élaboration de couches minces de CZTS par l'ALP dont la plupart reposent principalement sur l'optimisation des paramètres de dépôts ainsi que leurs effets sur les propriétés structurales, morphologiques, électriques, et optiques des couches minces de CZTS. Cependant, peu de travaux rapportent l'intégration de ces couches en dispositifs photovoltaïques fonctionnels. Par conséquent, une étude approfondie sur la croissance des films de CZTS par l'ALP ainsi que l'effet des paramètres de dépôts sur leurs propriétés s'avérerait nécessaire pour améliorer leurs performances photovoltaïques.

Les premiers dépôts de CZTS par l'ablation laser pulsée ont été réalisés en 2006 par Uchiki et al [110]. Les couches ont été déposées sur des substrats de n-GaP (100) préalablement chauffés à différentes températures : 300, 350 et 400 °C. Les dépôts ont été effectués à partir d'une cible de CZTS stœchiométrique, synthétisée par le procédé de réaction en phase solide («solid state reaction» en anglais). Ce dernier consiste, dans un premier temps, à mixer les poudres des composés binaires selon un rapport molaire $\text{Cu}_2\text{S}:\text{ZnS}:\text{SnS}_2=1:1:1$ qui correspond à $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn}:\text{S}=2:1:1:4$. Ensuite, le mélange des trois poudres est broyé et pressé sous forme de pastille à l'aide d'une presse afin d'assurer un bon contact entre les éléments. Enfin, la pastille est placée dans une ampoule de quartz scellée pour subir un traitement thermique dans un four à 750 °C pendant 24 h. Une fois la cible est prête, un faisceau laser KrF d'une intensité de $0,8 \text{ J/cm}^2$ et une fréquence de 30 Hz est focalisé sur la cible placée à l'intérieur de la chambre de dépôt. Les résultats des analyses de diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie UV-vis et microscope électronique à balayage (MEB) effectuées sur ces films de CZTS, ont révélé que les films déposés à 400 °C sont bien cristallisés et ont une énergie de gap de l'ordre de 1,5 eV.

En 2007, Uchiki et al [111] ont fabriqué des films minces de CZTS sur des substrats de SLG/Mo en utilisant la même approche citée dans l'article [110] en vue de leur intégration en cellules solaires. Dans cette étude, les auteurs ont d'abord augmenté la fluence du laser utilisée dans la première étude de 0,8 à 1,5 J/cm². De plus, les films ont été déposés à la température ambiante et ont subi un recuit à différentes températures (300-500 °C) en présence d'azote (N₂). L'étude systématique des propriétés des films via de nombreuses techniques de caractérisation a permis d'identifier la température de recuit de 500 °C comme étant la condition optimale permettant d'obtenir la phase k sterite, une faible résistivité électrique, un gap de 1,5 eV et une morphologie compacte. Cependant, la composition de tous les films évalués par l'EDX démontre qu'ils sont très pauvres en cuivre (Cu) et en soufre (S) mais riches en étain (Sn). La cellule solaire de type SLG/Mo/CZTS/CdS/Al: ZnO/Al a été  labor e et a présenté une modeste efficacité de 1,74 % avec les paramètres PVs suivants : V_{CO} = 546 mV, J_{CC} = 6,78 mA/cm² et FF = 0,48.

En 2008, les travaux de recherche du même groupe ont démontré qu'il était possible de pallier la déviation de la composition de films et d'améliorer leurs propriétés à partir d'un processus de sulfurisation. Dans cette étude [112], les auteurs ont déposé des films de CZTS avec deux fluences différentes (0,8 et 1,5 J/cm²) et ont comparé la qualité des deux films qui ont subi, par la suite, un recuit sous différentes atmosphères : N₂ et N₂+H₂S. Les films sulfuris s présentent une teneur en soufre respectant mieux la stœchiométrie du CZTS que ceux recuits sous atmosphère inerte de N₂. Cependant, les performances PVs des cellules  labor es avec CZTS sulfurisé étaient inférieures à celles relev es sur des absorbeurs recuits sous atmosphère N₂.

Les travaux de recherches initiaux du groupe japonais ci-haut mentionnés dans la période 2006-2008 ont marqué un point tournant dans l'élaboration de films de CZTS par l'ALP. Ensuite, un groupe indo-coréen de chercheurs (J.H. Kim et al) a concentré son effort sur l'optimisation des conditions expérimentales et a mis en place une stratégie bas e sur l'étude systématique de chaque paramètre de dépôt sur les propriétés structurales, morphologiques et optoélectroniques des films de CZTS élaborés par l'ALP, dans le but de maximiser l'efficacité photovoltaïque. Pour ce faire, J.H.Kim et al [112] ont commencé, en 2010, leurs études par l'optimisation de l'intensité du laser tout en exploitant les résultats obtenus par le groupe japonais [111,112]. En effet, les films de CZTS ont été élaborés à partir d'une cible de CZTS stœchiométrique fabriqu e selon le même procédé «solid state reaction» rapport  précédemment [111]. La fluence du laser KrF a été vari e sur une plage de 1 à 3 J/cm² à l'intervalle de 0,5 J/cm² et les films ont été déposés à l'ambiante et ont subi par la suite un recuit à 400 °C sous une atmosphère

de N_2+H_2S (5%) pendant 1h. Les analyses de DRX ont montré essentiellement la présence des pics caractéristiques de la phase k esterite, dans toute la gamme de fluence. Les films sont polycristallins et leur cristallinité s'améliorait avec l'augmentation de la fluence jusqu'à des valeurs inférieures à 2,5 J/cm². Cependant, au-delà de cette fluence, la qualité cristalline des films de CZTS se dégradait légèrement. Cette affirmation a été soutenue directement par les caractérisations morphologiques effectu es par le MEB, qui révélaient une structure rugueuse avec des gouttelettes de taille micrométrique form es sur sa surface. Concernant les propriétés optiques, l'énergie de la bande interdite diminuait de 1,70 à 1,48 eV quand la fluence augmentait de 1 à 2,5 J/cm². Cependant, il manquait à cette étude des analyses de la composition en fonction de la fluence du laser et la caractérisation structurale par spectroscopie Raman pour confirmer la pureté de la phase de CZTS. Il est à signaler qu'aucun dispositif n'a été rapport  dans cette étude.

Après avoir optimisé la fluence laser, J. H. Kim et al [114,115] ont étudié en 2011 l'influence de la fréquence du laser, l'épaisseur du film de CZTS (via la variation du temps de dépôt) et la composition de la cible de CZTS sur les propriétés des couches de CZTS. Initialement, ils ont élaboré des films minces de CZTS   différentes fréquences du tir de laser : 2, 6, 10, 14, 18 et 20 Hz. Les films ont été déposés sur les substrats de SLG/Mo à la température ambiante et ont subi un recuit à 400  C en présence du mélange gazeux de N_2 et H_2S (5%). Les analyses par la DRX ont montré que la cristallinité s'améliorait avec l'augmentation de la fréquence de 2 à 10 Hz. Ceci est traduit par l'augmentation de la taille des cristallites de 16,2 à 26,7 nm pour le même intervalle de fréquence. Cependant, au-delà de 10 Hz, la cristallinité se dégradait et la taille des cristallites diminuait graduellement jusqu'à 20 nm pour une fréquence de 20 Hz. Pour les couches de CZTS  labor es à 10 Hz, les analyses de la composition par EDAX, révélaient que celles-ci étaient excédentaires en Cu et déficitaires en Zn, ce qui correspondait à une composition de type $Cu_{2.04}Zn_{0.8}Sn_{1.0}S_{4.16}$. Les images MEB obtenues sur les différents films montraient une évolution de l'épaisseur en fonction de la fréquence du laser. En effet, lorsque la fréquence augmentait de 2 à 18 Hz, l'épaisseur passait de 250 à 2200 nm. Cependant, à haute fréquence de 20 Hz, l'épaisseur diminuait jusqu'à 1200 nm. En ce qui concerne les propriétés optiques des films, il a été démontré que la bande interdite pour les films déposés à différentes fréquences et recuits à 400  C, variait entre 1,5 et 1,8 eV. Cette différence de 0,3 eV est attribu e, selon les auteurs, à la variation de la st ochiometrie des différents films. En fait, plusieurs études ont été men es sur l'effet de la composition chimique sur la bande interdite de CZTS, et ont prouvé l'existence d'une corrélation directe entre les rapports cationiques de

$\left(\frac{[Cu]}{([Zn]+[Sn])}\right)$ et $\frac{[Zn]}{[Sn]}$) et l'énergie de la bande interdite [50–52]. En effet, il a été observé que les films ayant une composition élevée en Cu possèdent une bande interdite plus petite par rapport à ceux déficitaires en Cu. J.H Kim et al ont pu identifier la fréquence de 10 Hz comme condition optimale pour la croissance de films de CZTS de bonne qualité cristalline, de composition adéquate et ayant une bande interdite convenable. Ces films ont été, par la suite, intégrés dans des dispositifs photovoltaïques de configuration standard et ont fourni une PCE de 2,02 %, $V_{CO} = 585$ mV, $J_{CC} = 6,74$ mA/cm² et FF = 0.51%.

En deuxième lieu, J. H. Kim et al [115] ont étudié l'effet de l'épaisseur de CZTS à travers la variation du temps de dépôt. Ils ont adopté les conditions optimisées dans leurs travaux précédents (2,5 J/cm², 10 Hz, recuit à 400 °C pendant 1h sous atmosphère N₂+H₂S (5 %)) en variant seulement le temps d'ablation de 5 à 60 min. La caractérisation structurale et microstructurale des films déposés a montré une amélioration progressive de la cristallinité des films en fonction du temps de dépôt, et qu'un optimum a été observé aux alentours de 30 min, ce qui correspondait à une épaisseur de CZTS de 2,9 µm. Cependant, un temps de dépôt élevé (45 et 60 min) détériorait la qualité des films. L'énergie de la bande interdite estimée pour les films déposés à l'optimum (30 min) est de l'ordre de 1,54 eV. Les cellules solaires de configuration standard élaborées avec ces films ont atteint une efficacité de 3,1%, $V_{CO} = 651$ mV, $J_{CC} = 8,76$ mA/cm² et FF = 0,55. Ce qui constitue une amélioration des performances PVs par rapport à leurs résultats antérieurs.

Après, J. H. Kim et al [116] se sont intéressés à l'étude de l'effet de la composition des films de CZTS en faisant varier la composition chimique de la cible d'ablation. En effet, cette composition a été variée de manière à obtenir les rapports cationiques suivants: $a = \frac{[Cu]}{([Zn]+[Sn])} = 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, \text{ et } 1,2$. Trois types de compositions sont alors visés: un déficit en Cu ($a \leq 0,9$), la stœchiométrie ($a = 1,0$) et un excès en Cu. ($a > 1$). Les films de CZTS ont été déposés selon les conditions de synthèse optimisées auparavant, et caractérisés systématiquement en fonction de la composition de la cible (le ratio a). Les auteurs ont reporté qu'un ratio optimal de $a=1,1$ conduisait à des films présentant une bonne cristallinité (monophasé, taille des cristallites élevée~260 nm) et une surface compacte. Cependant, la composition des films, évaluée par EDX, pour $a < 1$ et $a > 1$ était excédentaire en Cu (30-40 %) et en Sn (23-25 %) mais déficitaire en Zn (8-9 %). Alors que les films déposés à partir d'une cible stœchiométrique ($a=1$) présentaient une composition relativement stœchiométrique. Les auteurs ont attribué cette déviation à l'évaporation de Zn et Sn durant la sulfuration. Ce qui n'est absolument pas

évident, puisque tous les films ont subi la même température de recuit et une telle anomalie aurait dû être observée même pour les films déposés sous condition stœchiométrique ($a = 1$). Par ailleurs, cette étude ne présentait pas des analyses Raman, capables d'identifier des phases secondaires comme Cu_2SnSn_3 et qui sont potentiellement probables pour des compositions excédentaires en Cu et en Sn. Après l'intégration de ces films dans les dispositifs PVs, il a été observé que le rendement (PCE) augmentait de manière significative (de 1,35 à 4,13 %) lorsque le rapport passait de $a = 0,8$ à $a = 1,1$, et diminuait à 3,07 % pour $a = 1,2$. Rappelons que la majorité de cellules solaires k sterites performantes rapport es dans la littérature (Figure I.10) ont été obtenues pour des rapports $0,75 \leq \frac{[\text{Cu}]}{([\text{Zn}] + [\text{Sn}])} \leq 0,85$.

L'effet de la température du substrat (T_{sub}) sur la qualité des couches minces de CZTS,  labor es par ALP, a été étudié pour la première fois par Sun et al [117]. En effet, ils ont montré que des dépôts de CZTS sur des substrats de SLG/Mo à des T_{sub} comprises entre 300  C et 450  C étaient non-st ochiom triques, excédentaires en Cu et déficitaires en Zn et en S. Cet écart par rapport à la st ochiom trie a été attribué, par les auteurs, à l'évaporation des éléments Zn et S pendant la croissance des films. Quant aux analyses DRX et Raman, elles ont révélé une amélioration de la cristallinité en fonction de la T_{sub} accompagn e de la présence de la phase parasite Cu_2S pour des températures dans l'intervalle de $T_{\text{sub}}=350\text{-}400$  C. Toutefois, cette phase disparaissait à $T_{\text{sub}}=450$  C. D'autre part, les mesures optiques ont montré que l'énergie du gap diminuait de 1,98 à 1,53 eV, quand la T_{sub} augmentait de 300   450  C. Cette observation peut être expliqu e par la possibilité de l'existence, à basse T_{sub} , de la phase ZnS qui possède une large bande interdite (3,6 eV). Cette hypothèse est facilement v rifi e par la spectroscopie Raman avec une excitation de longueur d'onde 325 nm.

Aussi, Byeon et al [118] ont reporté une diminution considérable de la teneur en Zn, lorsque la T_{sub} est augment e de 300   400  C.

Des analyses par Rétrodiffusion de Rutherford élastique d'ions (RBS: Rutherford Backscattering Spectroscopy) [119], effectu es sur du CZTS (ALP) déposé à la température ambiante, 400 et 500  C, ont révélé une composition excédentaire en Cu (26-35 % a.t) et déficitaire en S (39-43 % a.t) quand la température croit de R.T   500  C. Pour les deux autres métaux (Zn et Sn), la composition en Zn passe de 14   11% et celle de l'étain augmente de 15 à 17 % lorsque T_{sub} croît de RT   400  C. Par contre pour $T_{\text{sub}} = 500$  C, la teneur en Zn augmente à 17 % et celle de l'étain chute fortement à 5 %.

Il est à noter que les publications citées ci-dessus [117–119] n’ont reporté aucune application photovoltaïque à base du CZTS.

En 2017, un groupe de recherche de l’université technique du Danemark (DTU) a publié un article [108] sur l’effet de la fluence laser sur la composition de films de CZTS préparé par ALP. Les auteurs ont établi une corrélation entre la fluence (variant de 0,2 à 1,2 J/cm²) et la composition (déterminée par EDX) du film de CZTS et ont obtenu les rapports optimaux $\frac{[Cu]}{([Zn]+[Sn])} = 0,85$ et $\frac{[Zn]}{[Sn]} = 1$ pour une fluence de 0,6 J/cm². Au-delà de cette valeur, les films présentaient une composition riche en cuivre et une surface couverte par quelques gouttelettes (droplets).

Ensuite, les films optimisés ont été intégrés dans des dispositifs PVs standards en collaboration avec un laboratoire, de l’université de Sydney (UNSW), pionnier dans la conversion PV. Rappelons que ce groupe a obtenu un rendement de 11 %, sur une surface de la cellule de 0,23 cm² à base de CZTS préparé par pulvérisation cathodique.

Les échantillons de CZTS, optimisés à DTU, ont été sulfurisés à UNSW avant d’être intégrés dans des dispositifs PVs standards, avec en plus une couche antireflet de MgF₂ préparée par évaporation thermique. Ces dispositifs ont présenté une PCE = 5,2 %, V_{CO} = 616 mV, J_{CC} = 17,6 mA/cm² et FF = 47,9 % [108].

Tous les travaux réalisés sur la croissance de films de CZTS par ALP par les différents groupes de recherche sont résumés dans le tableau I.4 ci-après

Tableau I.4 Tableau récapitulatif des travaux réalisés sur la croissance de films de CZTS par ALP

Réf	λ (nm)	Fluence/ Énergie	Fréquence (Hz)	T _{sub} (°C)	Recuit (°C)	$\frac{[Cu]}{[Zn] + [Sn]}$	$\frac{[Zn]}{[Sn]}$	E _g (eV)	PCE (%)	Remarques
[109]	248	0,8 J/cm ²	30	300 350 400	-	-	-	1,4 1,5	-	-Dépôt épitaxiale sur n-GaP
[110]	248	1,5 J/cm ²	30	25	25 300 400 500 (N ₂ , 1h)	0,80 0,63 0,65 0,73	0,75 0,67 0,72 0,86	1,4-1,5	1,74	-Composition riche en Sn Présence de phase à base de Cu-Sn-S
[111]	248	0,7 J/cm ² 1,5 J/cm ²	30	25	(N ₂) (N ₂ +H ₂ S) à 500	-	-	1,5	1,74 0,6	-Composition stœchiométrique en S pour les films sulfurisés

[112]	248	1- 3 J/cm ²	10	25	400, 1h (N ₂ +H ₂ S)	-	-	,7-1,8 ,5-1,7	-	-Tel que déposé -Sulfurisé
[113]	248	1,5 J/cm ²	2 à 20	25	400, 1h (N ₂ +H ₂ S)	Riche en Cu	Pauvre en Zn	1,4 1,6	- 2,02	-Tel que déposé (10 Hz) -Sulfurisé (10 Hz)
[114]	248	2,5 J/cm ²	10	25	400, 1h (N ₂ +H ₂ S)	-	-	1,54	3,14	-Épaisseur : 0,525 µm (5 min de dépôt) -2,9 µm (30 min)
[115]	248	1,5 J/cm ²	10	25	400, 1h (N ₂ +H ₂ S)	0,8 à 1,2	-	1.7 1.45	4,13	-Tel que déposé -Sulfurisé Optimisation de la composition de cible
[120]	248	250 mJ	10	25	Sans recuit (Ar) (N ₂) (S) (N ₂ +H ₂ S)	-	-	1,83 1,77 1,74 1,62 1,53	-	-Meilleurs propriétés pour les films recuits en S.
[117]	248	200 mJ	5	300 350 400 450	-	-	-	1,98 1,79 1,67 1,53	-	-Pauvre en Zn et S -Présence de Cu ₂ S
[118]	248	200 mJ	5	200- 400	-	-	-	1,6- 1,4	-	-Composition riche en Cu. -Évaporation de Zn et Sn
[121]	1064	2,5 J/cm ² 7,5 J/cm ²	20	25 300 350 400	300- 400 (N ₂)	-	-	1,27 1,50	-	-Dépôt en présence de gaz H ₂ S. -Composition de film Cu ₂ Zn _{1,05} Sn _{0,95} S ₄
[122]	355	0,5 à 4 J/cm ²	10	25 100 200 300	-	0,95 1,50 0,83 0,46	-	1,9 1,5 1,6 1,8	-	-structure nanocristalline - Fluence optimale de 2J/cm ²
[123]	248	130 mJ 150 mJ 165 mJ 180 mJ	5	300	-	-	-	1,64 1,67 1,60 1,61	-	-Présence de SnS ₂ -150 mJ est l'optimum
[119]	248	0,8 J/cm ² 1,3 J/cm ² 2,6 J/cm ² 3,9 J/cm ²	5-15	25 400 500	-	0,39 0,54 0,89 0,80	0,80 0,83 0,93 0,93	-	-	-Conditions optimales (2,5 J/cm ² , 5 Hz.) -Évaporation de Zn et Sn à 500 °C

[124]	248	3 J/cm ²	15	25 425	-	-	-	1,5 1,6	-	-riches en Cu et Sn -Phases SnS, CTS
[108]	248	0,2 à 1.2 J/cm ²	15	25	560 (S+Sn S)	0,85	1,0	-	5,2	-400 nm de CZTS. -0,6 J/cm ² optimale -Disparition des droplets après sulfuration

Enfin, nous illustrons sur le graphique I.15 l'évolution actualisée du rendement η de cellules solaires à base de film de CZTS élaboré par l'ALP par les différents groupes de recherche mentionnés ci-haut.

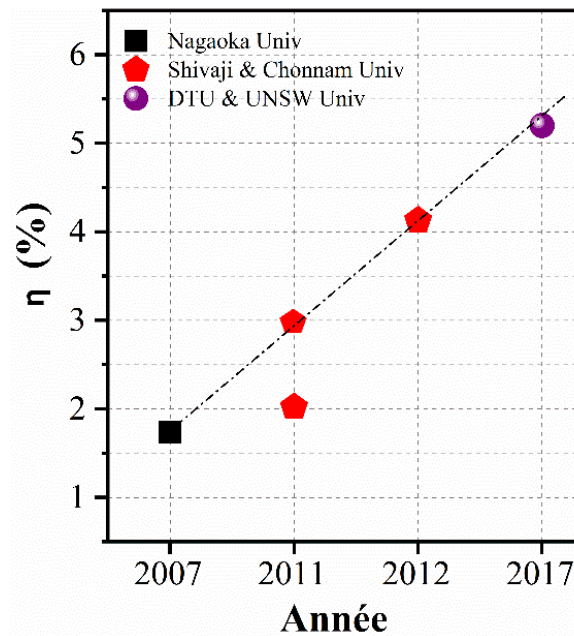


Figure I.15. Évolution de l'efficacité de cellules solaires à base de CZTS élaborées par l'ALP [108,110,113–115].

On note qu'il y a une augmentation du rendement des cellules de CZTS qui est passé de 1,7 % à 5,2 % au bout de 10 ans. Néanmoins, il reste encore des défis à soulever pour améliorer davantage ces efficacités en particulier la température de croissance du film et le contrôle de sa composition. C'est ce que nous allons traiter en détails dans les chapitres II et III.

I.10 Conclusion

Au cours de ce premier chapitre, nous avons présenté de manière succincte la conversion photovoltaïque, l'intérêt et le potentiel du matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ k esterite (CZTS) pour le développement des cellules photovoltaïques en couches minces. Nous avons également précisé la difficulté à élaborer des films de CZTS sans aucune phase secondaire nuisible aux performances PVs.

Aussi, nous avons dressé l'état de l'art sur les méthodes de synthèse chimiques et physiques du CZTS, ainsi que sur l'évolution du rendement de conversion des cellules solaires correspondantes. Enfin, une synthèse de la littérature sur l'élaboration de couches minces de CZTS par l'ablation laser pulsée et leurs dispositifs PVs a été pr sent e. Ce qui nous a permis de comprendre l'effet des paramètres de dépôt sur les propriétés du CZTS préparé par ALP.

RÉFÉRENCES

- [23] W. Ahmed, E. Ahmed, Ion implantation and in situ doping of silicon, *Mater. Chem. Phys.* 37 (1994) 289–294.
- [24] F. Feldmann, R. M ller, C. Reichel, M. Hermle, Ion implantation into amorphous Si layers to form carrier-selective contacts for Si solar cells, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 08 (2014) 767–770.
- [25] B.A. Andersson, Materials availability for large-scale thin-film photovoltaics, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 8 (2000) 61–76.
- [26] H. Katagiri, K. Jimbo, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi, Development of CZTS-based thin film solar cells, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 2455–2460.
- [27] C. Wadia, A.P. Alivisatos, D.M. Kammen, Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 2072–2077.
- [28] R. Nitsche, D.F. Sargent, P. Wild, Crystal growth of quaternary 122464 chalcogenides by iodine vapor transport, *J. Cryst. Growth.* 1 (1967) 52–53.
- [29] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 49 (1997) 407–414.
- [30] H.W. Friedlmeier, T. M., Wieser, N., Walter, T., Dittrich, H. & Schock, Heterojunctions based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films., *Proc. 14th Eur. Photovolt. Sol. Energy, Conf.* 30 june (1997) 1242–1245.
- [31] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, S. Miyajima, Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 65 (2001) 141–148.
- [32] H. Katagiri, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells, in: *Thin Solid Films*, Elsevier, 2005: pp. 426–432.

- [33] K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W.S. Maw, H. Araki, K. Oishi, H. Katagiri, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 5997–5999.
- [34] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito, T. Motohiro, Enhanced conversion efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique, *Appl. Phys. Express*. 1 (2008) 0412011–0412012.
- [35] 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, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 21 (2011) 72–76.
- [36] K. Sun, C. Yan, F. Liu, J. Huang, F. Zhou, J.A. Stride, M. Green, X. Hao, Over 9% Efficient Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cell Fabricated by Using $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ Buffer Layer, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1600046.
- [37] 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, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with over 10% power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment, *Nat. Energy*. 3 (2018) 764–772.
- [38] Hall, S.R.Szymanski, J.T. Stewart, Kesterite, $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ and Stannite $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$, structurally similar but distinct minerals, *The Canadian mineralogist*. 16 (1978) 131-137
- [39] S.Schorr Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 5985–5991.
- [40] M.S. Kumar, S.P. Madhusudanan, S.K. Batabyal, Substitution of Zn in Earth-Abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ based thin film solar cells –A status review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 185 (2018) 287–299.
- [41] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei, Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 041903.
- [42] J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, G. Kresse, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 79 (2009) 115126
- [43] M. Kumar, C. Persson, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ as Potential Earth-Abundant Thin-Film Absorber Materials: A Density Functional Theory Study, *Int. J. Theor. Appl. Sci.* 5 (2013) 1–8.
- [44] A. Nagoya, G. Kresse, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study, *Phys. Rev. B*. 79 (2009) 115126.
- [45] S. Schorr, The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 95 (2011) 1482–1488.
- [46] A. Ritscher, M. Hoelzel, M. Lerch, The order-disorder transition in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ – A neutron scattering investigation, *J. Solid State Chem.* 238 (2016) 68–73.
- [47] K. Rudisch, Y. Ren, C. Platzer-Björkman, J. Scragg, Order-disorder transition in B-type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and limitations of ordering through thermal treatments, *Appl. Phys. Lett.* 108 (2016) 231902.
- [48] 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.

- [49] D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K. Wang, S. Guha, The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 1421–1436.
- [50] K. Tanaka, Y. Fukui, N. Moritake, H. Uchiki, Chemical composition dependence of morphological and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by sol-gel sulfurization and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell efficiency, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 838–842.
- [51] S. Gupta, T.J. Whittles, Y. Batra, V. Satsangi, S. Krishnamurthy, V.R. Dhanak, B.R. Mehta, A low-cost, sulfurization free approach to control optical and electronic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ via precursor variation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 157 (2016) 820–830.
- [52] G. Suresh Babu, Y.B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar, S. Raja Vanjari, Effect of Cu/(Zn+Sn) ratio on the properties of co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94 (2010) 221–226.
- [53] Y. Romanyuk, S. Haass, S. Giraldo, M. Placidi, D. Tiwari, D. Fermin, X. Hao, H. Xin, T. Schnabel, M. Kauk-Kuusik, P. Pistor, S. Lie, L.H. Wong, Doping and alloying of kesterites, *J. Phys. Energy.* 1 (2019) 044004.
- [54] G.L. Agawane, S.W. Shin, S.A. Vanalakar, A. V. Moholkar, J.H. Kim, Next generation promising $\text{Cu}_2(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{SnS}_4$ photovoltaic absorber material prepared by pulsed laser deposition technique, *Mater. Lett.* 137 (2014) 147–149.
- [55] M. Hamdi, A. Lafond, C. Guillot-Deudon, F. Hlel, M. Gargouri, S. Jobic, Crystal chemistry and optical investigations of the $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$ series for photovoltaic applications, *J. Solid State Chem.* 220 (2014) 232–237.
- [56] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei, Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 8–10.
- [57] 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.
- [58] J. Zhang, L. Shao, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sulfurizing different multilayer metal precursors, *Sci. China, Ser. E Technol. Sci.* 52 (2009) 269–272.
- [59] I.D. Olekseyuk, I. V. Dudchak, L. V. Piskach, Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-SnS}_2$ system, *J. Alloys Compd.* 368 (2004) 135–143.
- [60] J.J. Scragg, Studies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films prepared by sulfurisation of electrodeposited precursors, Thesis. (2010) 262.
- [61] 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.
- [62] K. Maeda, K. Tanaka, Y. Fukui, H. Uchiki, Influence of H_2S concentration on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and solar cells prepared by solgel sulfurization, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 2855–2860.
- [63] Z. Zhou, Y. Wang, D. Xu, Y. Zhang, Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ screen printed layers for solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94 (2010) 2042–2045.
- [64] H. Araki, Y. Kubo, K. Jimbo, W.S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, A. Takeuchi, Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors, *Phys. Status Solidi.* 6 (2009) 1266–1268.

- [65] K. Sun, C. Yan, J. Huang, F. Liu, J. Li, H. Sun, Y. Zhang, X. Cui, A. Wang, Z. Fang, J. Cong, Y. Lai, M.A. Green, X. Hao, Beyond 10% efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells enabled by modifying the heterojunction interface chemistry, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 27289–27296.
- [66] T. Gershon, B. Shin, T. Gokmen, S. Lu, N. Bojarczuk, S. Guha, Relationship between $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ quasi donor-acceptor pair density and solar cell efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 193903.
- [67] B.A. Schubert, B. Marsen, S. Cinque, T. Unold, R. Klenk, S. Schorr, H.W. Schock, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells by fast coevaporation, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 19 (2011) 93–96.
- [68] W. Wang, G. Chen, H. Cai, B. Chen, L. Yao, M. Yang, S. Chen, Z. Huang, The effects of SnS_2 secondary phases on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells: A promising mechanical exfoliation method for its removal, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 2995–3004.
- [69] 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.
- [70] O. Vigil-Galán, M. Espíndola-Rodríguez, M. Courel, X. Fontané, D. Sylla, V. Izquierdo-Roca, A. Fairbrother, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, Secondary phases dependence on composition ratio in sprayed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and its impact on the high power conversion efficiency, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 117 (2013) 246–250.
- [71] A. Chavda, M. Patel, I. Mukhopadhyay, A. Ray, Facile, Noncyanide Based Etching of Spray Deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films for Secondary Phase Removal, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 2302–2308.
- [72] A. Fairbrother, E. García-Hemme, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, F.A. Pulgarín-Agudelo, O. Vigil-Galán, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, Development of a selective chemical Etch to improve the conversion efficiency of Zn-rich $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 8018–8021.
- [73] H. Xie, Y. Sánchez, S. López-Marino, M. Espíndola-Rodríguez, M. Neuschitzer, D. Sylla, A. Fairbrother, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, Impact of Sn(S,Se) secondary phases in $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ solar cells: A chemical route for their selective removal and absorber surface passivation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 12744–12751.
- [74] M. Mousel, A. Redinger, R. Djemour, M. Arasimowicz, N. Valle, P. Dale, S. Siebentritt, HCl and Br_2 -MeOH etching of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ polycrystalline absorbers, *Thin Solid Films*. 535 (2013) 83–87.
- [75] M. Bär, B.A. Schubert, B. Marsen, S. Krause, S. Pookpanratana, T. Unold, L. Weinhardt, C. Heske, H.W. Schock, Impact of KCN etching on the chemical and electronic surface structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cell absorbers, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 152111.
- [76] M. Kauk-Kuusik, K. Timmo, M. Danilson, M. Altosaar, M. Grossberg, K. Ernits, P-n junction improvements of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS}$ monograin layer solar cells, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 795–798.
- [77] M.-Y. Yeh, P.-H. Lei, S.-H. Lin, C.-D. Yang, Copper-Zinc-Tin-Sulfur Thin Film Using Spin-Coating Technology, *Materials*. 9 (2016) 526.
- [78] J. V Gohel, Effect of Type of Solvent on the Sol-Gel Spin Coated CZTS Thin Films, *Phys. Astron. Int. J.* 1 (2017).
- [79] Q. Chen, S. Cheng, S. Zhuang, X. Dou, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell prepared entirely by non-vacuum

- processes, *Thin Solid Films*. 520 (2012) 6256–6261.
- [80] A. Ziti, B. Hartiti, H. Labrim, S. Fadili, H.J. Tchognia Nkuissi, A. Ridah, M. Tahri, P. Thevenin, Effect of copper concentration on physical properties of CZTS thin films deposited by dip-coating technique, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 125 (2019) 1–9.
- [81] R.J. Deokate, R.S. Kate, S.C. Bulakhe, Physical and optical properties of sprayed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin film: effect of Cu concentration, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 3530–3538.
- [82] S.M. Bhosale, M.P. Suryawanshi, J.H. Kim, A. V. Moholkar, Influence of copper concentration on sprayed CZTS thin films deposited at high temperature, *Ceram. Int.* 41 (2015) 8299–8304.
- [83] K. V. Gunavathy, K. Tamilarasan, C. Rangasami, V. Parthibaraj, Influence of substrate temperature on the properties of nebulizer sprayed CZTS absorber thin film for photovoltaic applications, in: *AIP Conf. Proc.*, 2115 (2019) 030563.
- [84] Y.B. Kishore Kumar, G. Suresh Babu, P. Uday Bhaskar, V. Sundara Raja, Preparation and characterization of spray-deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009) 1230–1237.
- [85] S. Thiruvankadam, D. Jovina, A. Leo Rajesh, The influence of deposition temperature in the photovoltaic properties of spray deposited CZTS thin films, *Sol. Energy.* 106 (2014) 166–170.
- [86] S. Mahjoubi, N. Bitri, H. Bouzouita, M. Abaab, I. Ly, Effect of the annealing and the spraying time on the properties of CZTS thin films prepared by the “Spray sandwich” technique, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 123 (2017) 1–7.
- [87] J. Tao, J. He, K. Zhang, J. Liu, Y. Dong, L. Sun, P. Yang, J. Chu, Effect of deposition potential on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films for solar cell applications, *Mater. Lett.* 135 (2014) 8–10.
- [88] A. Agasti, S. Mallick, P. Bhargava, Electrolyte pH dependent controlled growth of co-electrodeposited CZT films for application in CZTS based thin film solar cells, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 4065–4074.
- [89] B.S. Pawar, S.M. Pawar, S.W. Shin, D.S. Choi, C.J. Park, S.S. Kolekar, J.H. Kim, Effect of complexing agent on the properties of electrochemically deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 1786–1791.
- [90] A. Paraye, R. Sani, M. Ramachandran, N.V. Selvam, Effect of pH and sulfur precursor concentration on electrochemically deposited CZTS thin films using glycine as the complexing agent, *Appl. Surf. Sci.* 435 (2018) 1249–1256.
- [91] J. Tao, K. Zhang, C. Zhang, L. Chen, H. Cao, J. Liu, J. Jiang, L. Sun, P. Yang, J. Chu, A sputtered CdS buffer layer for co-electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with 6.6% efficiency, *Chem. Commun.* 51 (2015) 10337–10340.
- [92] Y.S. Fang, K.A. Chiu, H. Do, L. Chang, Reactive sputtering for highly oriented HfN film growth on Si (100) substrate, *Surf. Coatings Technol.* 377 (2019) 124877.
- [93] R.P.B. Viloan, D. Lundin, J. Keraudy, U. Helmersson, Tuning the stress in TiN films by regulating the doubly charged ion fraction in a reactive HiPIMS discharge, *J. Appl. Phys.* 127 (2020) 103302.
- [93] E. Kusano, Homologous substrate-temperature dependence of structure and properties of TiO_2 , ZrO_2 , and HfO_2 thin films deposited by reactive sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 37 (2019) 051508

- [94] D.K. Kaushik, T.N. Rao, A. Subrahmanyam, Studies on the disorder in DC magnetron sputtered $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films grown in sulfide plasma, *Surf. Coatings Technol.* 314 (2017) 85–91.
- [95] M.T. Ferdaous, P. Chelvanathan, S.A. Shahahmadi, M.M.I. Sapeli, K. Sopian, N. Amin, Compositional disparity in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin film deposited by RF-sputtering from a single quaternary compound target, *Mater. Lett.* 221 (2018) 201–205.
- [96] B.T. Jheng, K.M. Huang, S.F. Chen, M.C. Wu, Effects of substrate temperature on the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films deposited by radio-frequency sputtering with single target, *Thin Solid Films.* 564 (2014) 345–350.
- [97] A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, Y. Yoneyama, M. Okuda, Pulsed laser deposition of transparent conducting indium tin oxide films in magnetic field perpendicular to plume, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* 40 (2001) L401-L403.
- [98] M.G. Norton, C.B. Carter, On the optimization of the laser ablation process for the deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films, *Phys. C Supercond. Its Appl.* 172 (1990) 47–56.
- [99] M.A. Olgar, Optimization of sulfurization time and temperature for fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films, *Superlattices Microstruct.* 126 (2019) 32–41.
- [100] N. Jnaneshwar, Y. Raviprakash, F. Bellarmine, M.S.R. Rao, R. Pinto, Investigation on the sulfurization temperature dependent phase and defect formation of sequentially evaporated Cu-rich CZTS thin films, *Sol. Energy.* 201 (2020) 348–361.
- [101] R. Wadhene, I. Ben Assaker, R. Chtourou, Effect of sulfur quantity in post-treatment on physicals and electrical properties of electrodeposited Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 17374–17387.
- [102] J. Li, H. shen, Y. Li, H. Yao, W. Wang, W. Wu, Z. Ren, Influence of sulfurization pressure on structural and electrical property of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film and solar cell, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 8688–8692.
- [103] K. Zhang, Z. Su, L. Zhao, C. Yan, F. Liu, H. Cui, X. Hao, Y. Liu, Improving the conversion efficiency of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell by low pressure sulfurization, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 141101.
- [104] A. Emrani, P. Vasekar, C.R. Westgate, Effects of sulfurization temperature on CZTS thin film solar cell performances, *Sol. Energy.* 98 (2013) 335–340.
- [105] J. He, L. Sun, Y. Chen, J. Jiang, P. Yang, J. Chu, Influence of sulfurization pressure on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and solar cells prepared by sulfurization of metallic precursors, *J. Power Sources.* 273 (2015) 600–607.
- [106] Z. Su, J.M.R. Tan, X. Li, X. Zeng, S.K. Batabyal, L.H. Wong, Cation Substitution of Solution-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Solar Cell with over 9% Efficiency, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1500682.
- [107] T.H. Nguyen, S. Fujikawa, T. Harada, J. Chantana, T. Minemoto, S. Nakanishi, S. Ikeda, Impact of Precursor Compositions on the Structural and Photovoltaic Properties of Spray-Deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films, *Chem Sus Chem.* 9 (2016) 2414–2420.
- [108] F. Jiang, S. Ikeda, T. Harada, M. Matsumura, Pure Sulfide $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells fabricated by preheating an electrodeposited metallic stack, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1301381.

- [109] A. Cazzaniga, A. Crovetto, C. Yan, K. Sun, X. Hao, J. Ramis Estelrich, S. Canulescu, E. Stamate, N. Pryds, O. Hansen, J. Schou, Ultra-thin $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell by pulsed laser deposition, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 166 (2017) 91–99.
- [110] K. Sekiguchi, K. Tanaka, K. Moriya, H. Uchiki, Epitaxial growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by pulsed laser deposition, *Phys. Status Solidi*. 3 (2006) 2618–2621.
- [111] K. Moriya, K. Tanaka, H. Uchiki, Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cell prepared by pulsed laser deposition, *Japanese J. Appl. Physics, Part 1*. 46 (2007) 5780–5781.
- [112] K. Moriya, K. Tanaka, H. Uchiki, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films annealed in H_2S atmosphere for solar cell absorber prepared by pulsed laser deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 602–604.
- [113] S.M. Pawar, A. V. Moholkar, I.K. Kim, S.W. Shin, J.H. Moon, J.I. Rhee, J.H. Kim, Effect of laser incident energy on the structural, morphological and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 565–569.
- [114] A. V. Moholkar, S.S. Shinde, A.R. Babar, K.U. Sim, Y. bin Kwon, K.Y. Rajpure, P.S. Patil, C.H. Bhosale, J.H. Kim, Development of CZTS thin films solar cells by pulsed laser deposition: Influence of pulse repetition rate, *Sol. Energy*. 85 (2011) 1354–1363.
- [115] A. V. Moholkar, S.S. Shinde, A.R. Babar, K.U. Sim, H.K. Lee, K.Y. Rajpure, P.S. Patil, C.H. Bhosale, J.H. Kim, Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown by PLD: Solar cells, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7439–7446.
- [116] A. V. Moholkar, S.S. Shinde, G.L. Agawane, S.H. Jo, K.Y. Rajpure, P.S. Patil, C.H. Bhosale, J.H. Kim, Studies of compositional dependent CZTS thin film solar cells by pulsed laser deposition technique: An attempt to improve the efficiency, *J. Alloys Compd.* 544 (2012) 145–151.
- [117] L. Sun, J. He, H. Kong, F. Yue, P. Yang, J. Chu, Structure, composition and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by Pulsed Laser Deposition method, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 95 (2011) 2907–2913.
- [118] M.R. Byeon, E.H. Chung, J.P. Kim, T.E. Hong, J.S. Jin, E.D. Jeong, J.S. Bae, Y.D. Kim, S. Park, W.T. Oh, Y.S. Huh, S.J. Chang, S.B. Lee, I.H. Jung, J. Hwang, The effects for the deposition temperature onto the structural, compositional and optical properties of pulsed laser ablated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown on soda lime glass substrates, *Thin Solid Films*. 546 (2013) 387–392.
- [119] M. Beres, K.M. Yu, J. Syzdek, S.S. Mao, Stoichiometry control in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown by pulsed laser deposition, *Mater. Chem. Phys.* 205 (2018) 90–96.
- [120] S.A. Vanalakar, S.W. Shin, G.L. Agawane, M.P. Suryawanshi, K. V. Gurav, P.S. Patil, J.H. Kim, Effect of post-annealing atmosphere on the grain-size and surface morphological properties of pulsed laser deposited CZTS thin films, *Ceram. Int.* 40 (2014) 15097–15103.
- [121] G.D. Surgina, A. V. Zenkevich, I.P. Sipaylo, V.N. Nevolin, W. Drube, P.E. Teterin, M.N. Minnekaev, Reactive pulsed laser deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films in H_2S , in: *Thin Solid Films*, Elsevier, 2013: pp. 44–47.
- [122] N.S. Che Sulaiman, C.H. Nee, S.L. Yap, Y.S. Lee, T.Y. Tou, S.S. Yap, The growth of nanostructured $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* 354 (2015) 42–47.
- [123] H. He, M. Xiao, Q. Zhong, Y.C. Fu, X.M. Shen, J.M. Zeng, Influence of laser pulse energy on the microstructure and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by one-step pulsed laser deposition, *Ceram. Int.* 40 (2014) 13263–13267.
- [124] A. Crovetto, A. Cazzaniga, R.B. Ettliger, J. Schou, O. Hansen, Optical properties and surface characterization of pulsed laser-deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ by spectroscopic ellipsometry, in: *Thin Solid Films*, Elsevier, 2015: pp. 203–207.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Après avoir présenté les différentes techniques de dépôts de couches minces du composé CZTS ainsi que ses propriétés, nous nous focaliserons dans ce chapitre sur la technique de son dépôt par ablation laser pulsée (ALP).

Dans un premier temps, nous décrivons le principe de fonctionnement de l'ALP, l'effet des paramètres de dépôt sur la qualité des films minces ainsi que les avantages et les inconvénients de cette technique. Ensuite, nous détaillerons le dispositif expérimental utilisé au cours de cette thèse ainsi que les conditions expérimentales des dépôts. Enfin, nous présenterons l'ensemble des techniques de caractérisation (DRX, Raman, MEB-EDS, AFM, XPS, UV-Vis-NIR, Effet Hall) utilisées lors de cette étude.

II.1 Dépôt par ablation laser pulsée

II.1.1 Généralités

L'ablation laser pulsée (ALP) est une technique de dépôt en phase vapeur. Elle permet la fabrication d'une large variété de matériaux. En 1965, H. M. Smith et A. F. Turner [125] furent les premiers à réaliser des dépôts de couches minces de semi-conducteurs de CdTe, PbTe et ZnTe, en utilisant un laser à impulsion à rubis ($\lambda=694.3$ nm). Ces films n'étaient cependant pas d'une excellente qualité, en raison des longueurs d'onde et de la puissance limitées des lasers. Par la suite, le développement et l'amélioration des systèmes de lasers pulsés ont largement contribué à l'émergence de la technique d'ALP. En fait, ce n'est qu'à la fin des années 80 que l'ALP a connu son essor, quand Dijkkamp et ses collaborateurs [126] ont déclenchés une effervescence autour de l'élaboration de films minces d'un nouveau matériau supraconducteur nommé Y-Ba-Cu-O et qui avait présenté de très bonnes caractéristiques telles que: une bonne cristallinité et une stœchiométrie bien contrôlée. Ces travaux ont révélé l'importance de cette approche physique dans la croissance d'une multitude de matériaux, allant des métaux aux isolants en passant par les semi-conducteurs.

II.1.2 Principe de fonctionnement de l'ALP

Le dépôt par la technique d'ablation laser pulsée est basé sur l'interaction entre un faisceau laser et une cible du matériau à déposer. Cette cible est placée dans une enceinte sous vide, ou sous atmosphère contrôlée. Si la densité d'énergie du laser est suffisante, chaque impulsion laser qui ablate la cible va arracher une quantité significative de matière créant ainsi une «plume» de plasma fortement directionnel. Le flux de matière alimenté par cette plume est à l'origine de la croissance du film. La surface des substrats placés face à la cible collecte les

espèces éjectées par celle-ci sous la forme d'un plasma (atomes, ions, molécules...). Ainsi, la condensation de ces espèces conduit à la croissance d'un film mince.

Cette technique est aussi très versatile, puisqu'elle permet l'élaboration d'une large classe de matériaux sous différents types: des nanoparticules semi-conductrices comme PbS [127], des oxydes (ZnO [128], CuO [129] et TiO₂ [130,131]), des nitrures (TiN [132], AlN [133]), des métaux (Ag [134], Fe [135]). La qualité des matériaux élaborés par l'ALP est directement liée au processus d'interaction laser-matière et aux conditions expérimentales. En effet, les différentes propriétés des matériaux peuvent être contrôlées par la variation des paramètres de dépôts.

II.1.3 Effet de paramètres de dépôt sur les propriétés des films élaborés par l'ALP

L'effet de ces paramètres physiques sur la synthèse des matériaux produits par l'ALP est résumé ci-dessous [136]:

➤ La longueur d'onde du laser : Cette caractéristique est fixe pour chaque système du laser et son choix dépend du genre de matériau à déposer. La cible doit avoir une absorption élevée pour la longueur d'onde du laser. Dans notre étude, nous allons utiliser une source laser à gaz excimère KrF* (krypton fluor) émettant à la longueur d'onde λ égale à 248 nm. Ce choix est dicté par le fait que la majorité des matériaux absorbent fortement dans la gamme d'UV du spectre lumineux.

➤ La fluence du laser sur la cible : Elle est définie comme étant l'énergie d'un pulse divisée par l'aire du faisceau sur la cible. Elle s'exprime par la relation : $F = \frac{E}{S}$
Où : F la fluence (Joules.cm⁻²), E l'énergie du laser (Joules) et S la dimension de la tâche focale du laser (cm²).

La fluence du laser est choisie pour qu'elle soit suffisamment élevée par rapport à l'énergie seuil d'ablation du matériau irradié pour pouvoir ablater la cible et créer ainsi un plasma. La fluence a un effet direct sur la vitesse du dépôt. En effet, plus la fluence est élevée, plus la quantité de matière ablatée est importante.

➤ La fréquence des impulsions : Ce paramètre joue un rôle très important dans le processus d'ablation et peut varier sur une large gamme. Plus la fréquence est faible, plus les atomes ont le temps de se réorganiser à la surface du substrat.

- Le nombre d'impulsions laser : Ce paramètre est directement corrélé à l'épaisseur du film. En effet, il est facile de déterminer la valeur de l'épaisseur connaissant le nombre de pulses et le taux moyen de dépôt caractéristique de chaque matériau.
- La pression dans l'enceinte : La pression dans la chambre et le type de gaz injecté durant l'ablation permet de modifier le plasma [137]. En effet, l'introduction d'un gaz neutre ou réactif durant l'ablation affecte l'expansion de la plume par la modification de l'énergie cinétique des espèces éjectées. Au cours de la croissance, l'augmentation de la pression de l'enceinte a tendance à augmenter la probabilité de collision entre les molécules ou les atomes du gaz et les espèces expulsées. Ce qui ralentit par conséquent la déposition sur le substrat des grosses particules. Cette approche est spécifiquement adoptée lors de la synthèse des nanoparticules. D'autre part, l'introduction d'un gaz réactif permet de modifier la composition chimique du dépôt. Par exemple, lors de la croissance des films minces d'oxydes, une atmosphère composée d'oxygène est essentielle et permet de contrôler aisément la stœchiométrie du film en oxygène [138].
- La température du substrat : Le chauffage du substrat durant la croissance de film apporte de l'énergie supplémentaire aux atomes pour se réorganiser à la surface, ce qui favorise ainsi la cristallisation du film.

II.1.4 Avantages et limites de l'ablation laser pulsée

Les principaux avantages de cette technique, par rapport aux autres approches sous vide, résident dans la possibilité de déposer des films minces ayant une bonne cristallinité et une stœchiométrie contrôlée sur des substrats maintenus à des températures relativement basses. L'ALP permet aussi d'élaborer une diversité de matériaux ayant une bonne adhérence à une large variété de substrats.

Cependant, comme pour toute technique, l'ALP présente deux inconvénients principaux qui limitent son utilité dans certaines applications potentielles comme l'optoélectronique et la microélectronique.

- Les dépôts ne peuvent se faire que sur de faibles surfaces afin d'assurer une bonne homogénéité de l'épaisseur et de la composition du film. Ceci est dû à la forme de la plume qui est relativement confinée sur une faible surface [136].
- La production de gouttelettes, de dimension allant de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns et appelés droplets, éjectées de la cible au cours de l'interaction laser-matière. Ces particules arrivent à la surface du film et altère ainsi sa morphologie et ses

propriétés. La formation de ces droplets est dû à de nombreux paramètres, tels que la fluence du laser, la densité de la cible ou encore son état de surface [139].

Par ailleurs, il existe des méthodes efficaces pouvant éliminer ou réduire la présence de ces agrégats comme l'utilisation d'un laser de durée d'impulsion femto-seconde [140] ou de fluence modérée.

II.2 Dispositif expérimental utilisé

II.2.1 Présentation du système de dépôt par ablation laser pulsée

Le dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des films de CZTS par l'ALP est schématiquement illustré sur la figure II.1 (ci-après).

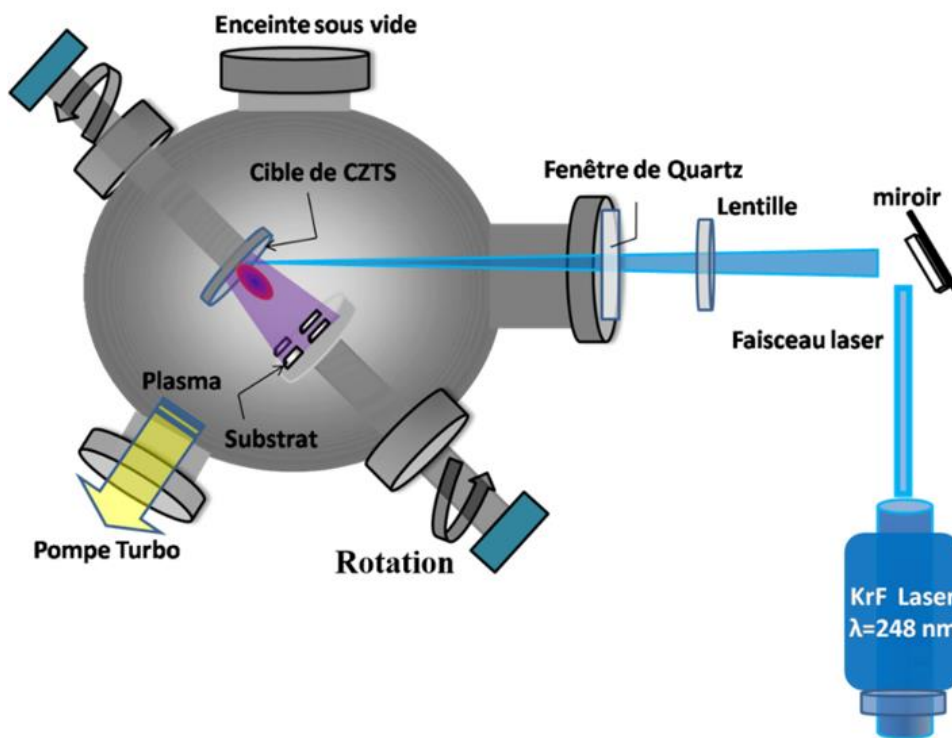


Figure II.1 Schéma descriptif du montage expérimental de la technique d'ablation laser. Un laser KrF est guidé vers la chambre d'ablation à travers des miroirs de manière à focaliser le faisceau sur la cible placée vis-à-vis les substrats.

La chambre d'ablation est une enceinte en acier inoxydable de forme sphérique compatible avec l'ultraviolet. Elle est munie de hublots en quartz (un latéral et un à son sommet) rendant possible l'observation de l'intérieur de l'enceinte par le côté et par le dessus. La source laser utilisée dans ce travail est un excimère KrF émettant à 248 nm. Le faisceau laser de durée d'impulsions 14 nanosecondes (14 ns) est amené dans l'enceinte à l'aide d'un système de miroirs et d'une

lentille convergente. Le faisceau traverse enfin un hublot en quartz et arrive sur la cible, fixée sur un support rotatif, avec un angle d'incidence de 45° et à une fréquence de 20 Hz.

L'enceinte dispose de deux manipulateurs, porte-cible et porte-substrat reliés séparément à un moteur. Ces manipulateurs assurent des déplacements horizontaux et verticaux ainsi qu'une rotation continue de la cible et du porte-substrats. En effet, ces déplacements sont nécessaires pour rendre l'érosion de la cible par le faisceau plus homogène. Les dépôts peuvent être effectués aussi à haute température grâce à un système de chauffage permettant d'atteindre des températures de substrats de 600°C.

Le système de pompage lié à l'enceinte se compose d'une pompe mécanique à palettes permettant d'avoir un vide primaire et d'une pompe turbo moléculaire. Cet ensemble permet d'atteindre de très basses pressions dans l'enceinte de l'ordre de 10^{-5} - 10^{-6} Torr. Un système de valves est installé permettant d'introduire un gaz ou un mélange de gaz dans la chambre de dépôt pour la croissance des oxydes ou bien de nanoparticules. Dans notre cas, les dépôts ont été effectués sous vide et aucun gaz n'a été introduit pendant les dépôts. Cependant, après chaque dépôt, la chambre d'ablation est remise à l'air en introduisant l'azote gazeux.

II.2.2 Conditions expérimentales de dépôt

II.2.2.1 Préparation des substrats

La croissance des films minces de CZTS a été effectuée sur plusieurs substrats, choisis en fonction de la mesure ou de l'application visées :

- Substrat de Si (100) de type n double-face poli de 400 μm d'épaisseur : il est monocristallin, ce qui facilite la croissance de la phase cristalline de CZTS. Il est dédié à l'élaboration de cellules solaires de type Al/n-Si/p-CZTS/ITO.
- Lames de quartz (dimensions 2x2 cm^2) : ces substrats sont transparents et isolants électriques, ce qui permet d'étudier aisément les propriétés optiques et électriques des couches déposées de CZTS.
- Substrats de Molybdène (Mo/verre) : Il s'agit d'une couche de Mo de ~ 800 nm d'épaisseur préalablement déposée par Sputtering sur un substrat en verre. Ils sont utilisés comme contact arrière pour l'élaboration des cellules solaires de configuration classique (SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO/ITO).

L'état de la surface des substrats affecte largement la qualité du dépôt. Le nettoyage des substrats est considéré donc comme une étape critique dans la préparation des échantillons pour le dépôt par l'ALP.

Les substrats de quartz sont nettoyés en quatre étapes :

- Nettoyage à l'acétone dans l'eau d'un bain ultrasonique pour augmenter l'efficacité du nettoyage,
- Nettoyage par l'isopropanol (IPA),
- Rinçage à l'eau distillée,
- Séchage par un jet d'azote gazeux.

Concernant les substrats de silicium, ils sont nettoyés selon le protocole suivant :

- Nettoyage avec l'IPA,
- Rinçage à l'eau désionisée par immersion,
- Attaque par l'acide fluorhydrique dilué (HF, 48 % vol) pendant 2 min, pour enlever l'oxyde natif (SiO_x),
- Rinçage à l'eau désionisée par immersion puis cascade,
- Séchage par un jet d'azote gazeux.

Quant aux substrats de Mo, ils ont subi :

- Un nettoyage par l'IPA,
- Rinçage à l'eau désionisée,
- Séchage par un jet d'azote gazeux.

II.2.2.2 Procédure de dépôt des couches minces de CZTS

Avant de commencer le procédé, des mesures préliminaires d'énergie sur la cible sont réalisées. L'énergie et la focalisation du laser sont réglées de manière à obtenir la fluence désirée. Ensuite, les substrats préalablement nettoyés, sont placés sur un support tournant et distant de quelques centimètres (~7 cm) de la cible. Après l'introduction des substrats, un pompage primaire est lancé pour atteindre une pression d'environ 10^{-2} Torr. Puis, la pompe turbo-moléculaire est mise en route pour atteindre une pression de l'ordre de 10^{-5} - 10^{-6} Torr, assurant ainsi un niveau de pression assez bas dans l'atmosphère de l'enceinte. Les dépôts de CZTS ont été réalisés en ablatant une cible de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pure à 99,95% de 5 cm de diamètre commandée chez la compagnie Kurt J. Lesker. La densité de puissance du laser a été estimée à $2 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$. Avant le dépôt, la cible subit une étape de pré-ablation pendant 10 min dans les conditions de dépôt afin d'éliminer d'éventuels contaminants de sa surface. Pendant ce temps, les substrats sont protégés par un cache collecteur interposé entre la cible et les substrats. Ainsi, on contrôle le début et la fin du dépôt sur nos substrats. Au cours de l'expérience, la cible subit un mouvement de rotation ou de translation afin d'avoir toujours exposé le matériau frais pour l'ablation. Ceci

permet d'éviter une éventuelle perforation potentielle de la cible. Les films peuvent être déposés avec des épaisseurs variables (de dizaines de nm jusqu'à quelques microns) en fonction du nombre des impulsions laser.

Les conditions expérimentales, adoptées pour la synthèse de l'ensemble des films de CZTS présentés dans ce manuscrit, sont décrites dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.1 Paramètres utilisés pour le dépôt de nos films de CZTS

Longueur d'onde	fixe	248 nm
Durée d'impulsion	fixe	14 ns
Fréquence du laser	fixe	20 Hz
Fluence du laser	fixe	$2 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$
Nombres de tir laser	variable	10.000 à 30.000 tirs
Surface d'impact du laser	fixe	2 mm^2
Température de substrat	variable	Ambiante à 500 °C
Pression dans la chambre	fixe	Sous vide ($\sim 10^{-6}$ Torr)
Substrat	variable	Quartz, Si, Mo sur verre

II.2.2.3 Élaboration de cellules solaires à base de CZTS

Dans le cadre de cette thèse, nous avons élaboré plusieurs configurations de cellules solaires à base de films de CZTS déposés par l'ALP.

- **Configuration 1** : Cet empilement est réalisé pour la première fois par l'ALP. Les films de CZTS ont été élaborés par l'ALP à température ambiante (R.T) et ont subi un recuit à 400 °C dans une atmosphère inerte d'argon, pour obtenir des films de bonne cristallinité. Ensuite, les contacts arrière et avant à base d'aluminium ont été déposés par la technique de pulvérisation cathodique respectivement sur les faces de Si (sous forme d'une couche mince de 200 nm) et CZTS (à travers un masque contenant des

ouvertures circulaires de 2 mm de diamètre). La cellule subit par la suite un traitement thermique rapide (RTA: *Rapid Thermal Annealing*) pendant 5 min à 450 °C pour assurer une bonne diffusion de l'aluminium et assurant ainsi une bonne collection des porteurs. Cette architecture est schématisée sur la figure II.2. Les résultats de cette étude sont reportés dans l'article #2 [141].

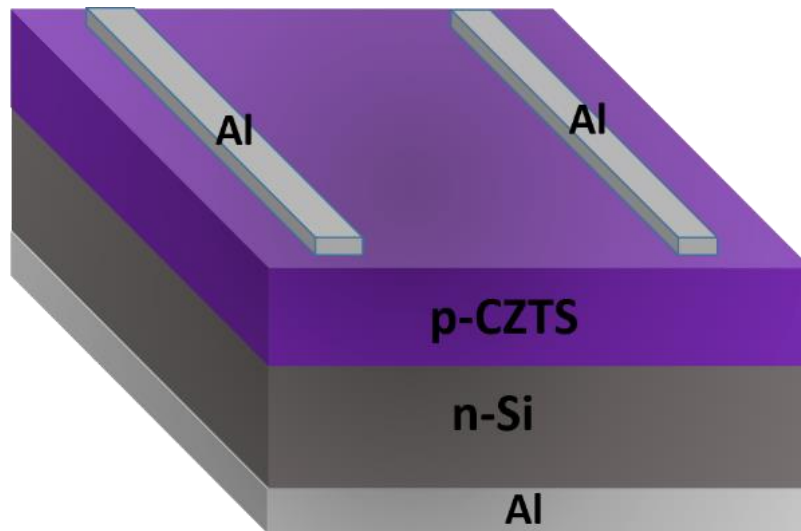


Figure II.2 Cellule solaire de configuration de Al/n-Si/CZTS/Al

- **Configuration 2 :** C'est la même configuration que celle reportée dans la figure II.2, sauf que cette fois-ci l'électrode avant d'Al a été remplacée par l'ITO, qui est un oxyde transparent et conducteur (de forme circulaire et d'épaisseur de 200 nm). Tout d'abord et afin de bien contrôler la teneur en zinc et respecter au mieux les rapports ($\frac{[Cu]}{([Zn]+[Sn])} = 0.85$ et $\frac{[Zn]}{[Sn]} = 1.2$) [142] indispensables pour un bon comportement photovoltaïque de la cellule à base de CZTS, nous avons mis au point une méthode originale basée sur l'emplacement de bandes de Zn sur la cible de CZTS. Cette étude est reportée dans notre article [20]. Les films de CZTS à différentes compositions ont été déposés sur les substrats de n-Si (100) par l'ALP à une température de substrat égale à 300 °C, pour assurer à la fois une bonne cristallinité de matériau ainsi qu'une meilleure incorporation du Zn. Par la suite, les contacts arrière d'Al et avant d'ITO ont été déposés par la pulvérisation cathodique, Un schéma de cet empilement est présenté sur la figure II.3. Les résultats de cette étude sont représentés dans l'article #3 [143].

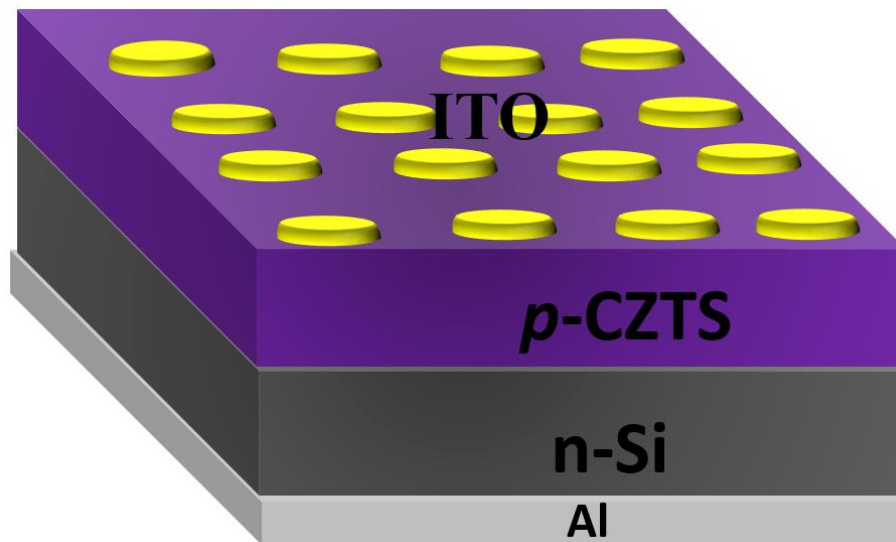


Figure II.3 Cellule solaire de configuration de Al/n-Si/CZTS/ITO

- **Configuration 3 :** C'est la même configuration que celle reportée dans la figure II.3. Toutefois, nous avons procédé à la réalisation de nanofils de silicium (SiNWs en anglais pour «nanowires») avant le dépôt du CZTS. En effet, nous avons mené une optimisation de la longueur du nanofil de Si. Pour cela, une fine couche métallique d'argent (~24 nm) a été déposée sur une face du substrat de Si par l'évaporation thermique sous vide (Pression = 7×10^{-6} Torr, Vitesse de dépôt = 1 \AA/s). Ensuite, les substrats de Ag/Si ont subi une attaque chimique par une solution de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$ à des temps différentes (120, 180, 270 et 480 secondes) pour obtenir des nanofils de Si de longueurs variées (allant de 1,4 à $5,8 \text{ \mu m}$).
 Pour élaborer le dispositif PV, des films de CZTS d'une épaisseur constante (~ 400 nm d'épaisseur) ont été déposés par l'ALP dans les conditions optimales de T_{sub} et du nombre de bandes de Zn (300 °C, 3 bandes) sur les nanofils de Si de différentes longueurs. Puis, nous avons étudié l'effet de l'épaisseur du CZTS sur de nanofils de Si de longueur fixe égale à $2,2 \text{ \mu m}$. Les contacts arrière d'Al et d'avant d'ITO ont été déposés par la pulvérisation cathodique. La figure II.4 représente le schéma simplifié de ce dispositif et les résultats obtenus sont détaillés dans l'article #4 [144].

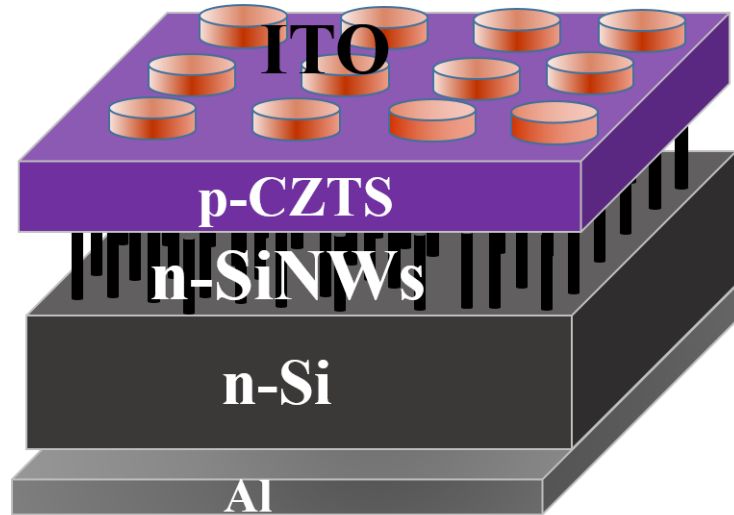


Figure II.4 Nouvelle configuration de cellule solaire à base de l'hétérojonction de CZTS/nanofils de Si

- **Configuration4** : Cette étude a été réalisée en étroite collaboration avec l'Institut de Recherches en Energie de Catalogne (IREC, Barcelone-Espagne). En effet, les films de CZTS ont été élaborés sur des substrats Mo/verre par l'ALP à l'INRS à Varennes, à différentes températures de substrat et sous conditions optimisées auparavant (nombre de tirs du laser et de teneur en Zn). Ensuite, au cours d'un stage effectué à IREC, ces films ont subi un traitement thermique à 550 °C dans une boîte de graphite contenant le soufre et l'étain et placée dans un four à trois zones. Après, la couche tampon de CdS (semiconducteur de type n et d'épaisseur de l'ordre de l'ordre de 50 nm) a été déposée par la technique du dépôt par bain chimique (Chemical bath deposition CBD), suivi par le dépôt des couches ZnO (~50 nm) et ITO (~300nm) par la méthode de pulvérisation cathodique. La figure II.5 représente la configuration classique des cellules solaires à base de CZTS. Les résultats obtenus sur ces dispositifs sont reportés dans l'article 5 [145].

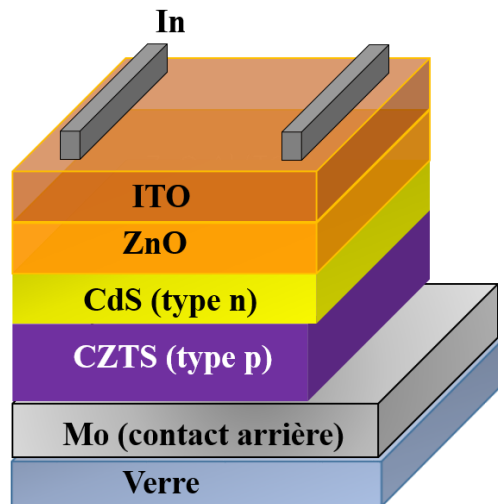


Figure II.5 Cellule solaire de configuration classique de CZTS

II.3 Techniques de caractérisation des couches minces de CZTS

Dans cette section, nous allons présenter l'ensemble des techniques de caractérisation des films minces de CZTS élaborés par l'ALP.

Dans un premier temps, les caractérisations structurales par la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman seront brièvement présentées. Dans un second temps, nous décrirons les techniques d'analyses morphologiques de surface par la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et la Microscopie à Force Atomique (AFM). Ensuite, les caractérisations de composition par EDX et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Enfin, nous aborderons les caractérisations optiques et électriques réalisées par la spectrophotométrie Uv-Vis-NIR et l'effet Hall.

II.3.1 Caractérisation des propriétés structurales

II.3.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie des rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation non destructive, permettant l'identification de la structure cristallographique et l'analyse de la cristallinité de différents types de matériaux (film mince, poudre...). Elle permet aussi d'accéder à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales du matériau analysé, tels que : le calcul des paramètres de maille, l'estimation de la taille des cristallites et la détermination des états de contraintes. Dans le cas d'un matériau cristallin, les atomes appartiennent à des familles de plans parallèles qu'on identifie par leurs indices de Miller (hkl).

Chaque ensemble de plans parallèles du réseau cristallin se caractérise par une distance d_{hkl} entre les plans appelée distance inter-réticulaire. Lorsqu'un faisceau de rayons X de la longueur d'onde λ (de l'ordre d'angström) irradie le matériau, ils sont diffractés par les atomes qui constituent le matériau. Les ondes diffractées par les atomes interfèrent comme illustré sur la figure II.6.

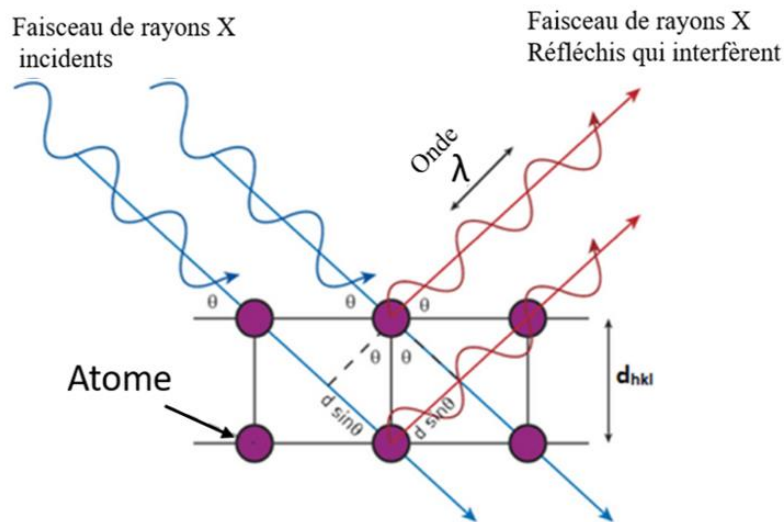


Figure II.6 Schéma du principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires

La condition de la diffraction d'un plan d'atomes obéit à la relation de Bragg :

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

Où d_{hkl} est la distance inter réticulaire entre les plans atomiques de la même famille (hkl).

θ le demi-angle de la position du pic de diffraction.

n est l'ordre de diffraction.

λ est la longueur d'onde des rayons X incidents.

Dans notre travail, nous avons utilisé un diffractomètre Panalytical X'Pert PRO équipé d'une source de radiation issue d'un tube à anticathode de cuivre ($\text{Cu } k_{\alpha}$, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). L'angle d'incidence du faisceau est fixé à 1° .

Comme nous avons travaillé sur un matériau quaternaire $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, plusieurs phases secondaires sont susceptibles d'être détectées (comme mentionné dans le chapitre I), dans la

limite de détection de la technique DRX. Le spectre ci-dessous représente les positions de pics de CZTS et les différentes phases secondaires les plus citées dans la littérature.

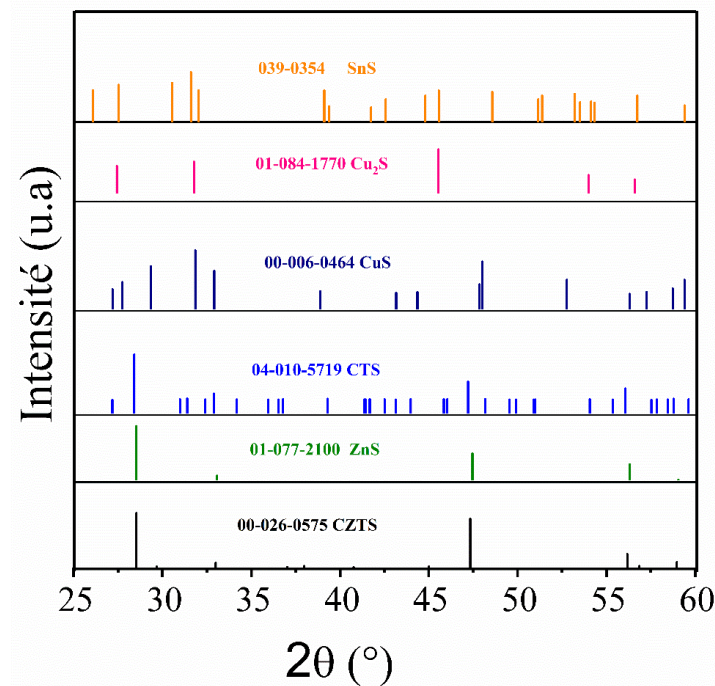


Figure II.7 Spectre de DRX qui regroupe les positions de pics du CZTS et de certaines phases secondaires

Il ressort clairement de la figure II.7 que les positions de certains pics de CZTS se chevauchent avec ceux de certaines phases secondaires comme : ZnS et CTS. Par conséquent, la DRX toute seule ne peut pas confirmer/infirmar la présence de ces phases. La spectroscopie Raman est une méthode indispensable pour confirmer la pureté de la phase k esterite de CZTS.

II.3.1.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse de surface non destructive, complémentaire à la DRX dans l'étude des propriétés structurales des matériaux k esterites. Le principe de cette technique consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique de fréquence ν_0 sur l'échantillon à analyser. L' nergie E_0 de la radiation incidente est définie par la relation suivante :

$$E_0 = h \nu_0 = h \frac{c}{\lambda_0} \quad \text{équation II.2}$$

Avec h : constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J·s), ν_0 : fréquence de la radiation incidente,

C : vitesse de la lumière dans le vide (3×10^8 m/s) et λ_0 : longueur d'onde de la radiation incidente.

Sous l'impact du faisceau de lumière, les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée. Dans ce processus de diffusion inélastique, la fréquence ν_0 de la lumière incidente est légèrement modifiée. L'intérêt de cette diffusion réside dans son décalage en longueur d'onde par rapport à la longueur d'onde d'excitation. On distingue plusieurs types de décalage :

- Un décalage Stokes : Ce type de décalage est nommé à l'hommage de G.G Stokes qui l'a développé dans la fluorescence de la minérale fluorine (CaF_2) en 1852. Dans ce type de décalage la fréquence $\nu_0 - \nu$ du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident (ν_0), ce qui indique une perte de l'énergie du photon. Par conséquent, sa longueur d'onde est plus longue (décalage vers le rouge).
- Un décalage anti-Stokes : Dans ce type de décalage le photon diffusé a plus d'énergie que le photon incident. Dans ce cas, il y a un gain d'énergie pour le photon et la longueur d'onde est plus courte (décalage vers le bleu).

Dans le cas où il y a une conservation de l'énergie du photon, la longueur d'onde du photon incident ne sera pas décalée. Il s'agit de la diffusion Rayleigh. La figure II.8 présente le diagramme de Jablonski pour les différents types de la diffusion de la lumière.

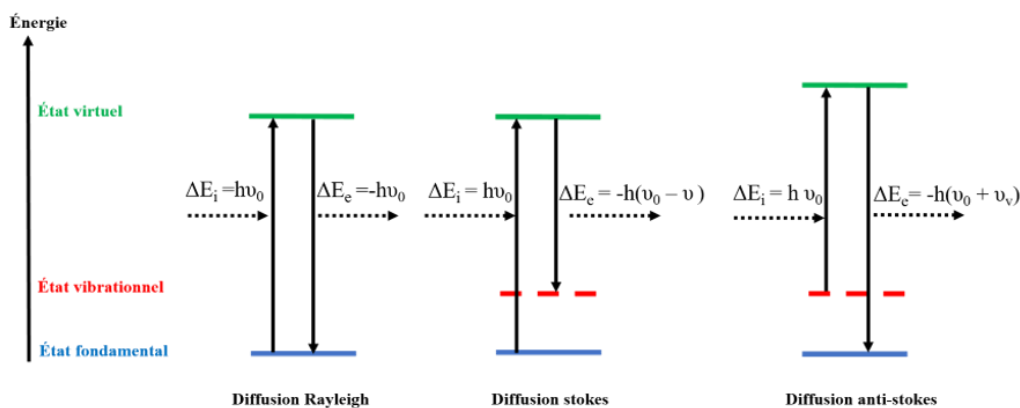


Figure II.8 : Diagramme de Jablonski qui présente les différents types de la diffusion de la lumière. (1) La diffusion Rayleigh (2) La diffusion Raman avec un décalage Stokes (3) La diffusion Raman avec un décalage anti-Stokes. E_i : l'énergie incidente, E_e : l'énergie émise, h : la constante de Planck, ν_0 : la fréquence incidente, ν_v : la fréquence vibrationnelle.

Les analyses Raman effectuées dans cette thèse ont été menées par : spectroscopie Raman Renishaw, avec une longueur d'onde d'excitation de 514.5 nm à l'université de Montréal. Spectroscopie Raman Renishaw, inVia avec une longueur d'excitation de 532 nm et 785 nm à l'université du Québec à Montréal et un spectromètre Raman iHR320 Horiba-Jobin Yvon de différentes longueurs d'excitations 325, 532 et 785 nm au centre IREC-Barcelone.

II.3.2 Caractérisations de la surface et de la composition des couches minces

II.3.2.1 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour «scanning electron microscopy» en anglais) est une technique d'imagerie permettant d'analyser la surface et d'obtenir des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un matériau solide avec une précision allant du nanomètre au micromètre. Le principe de fonctionnement de cet instrument repose sur l'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon. Pour obtenir un faisceau d'électrons, un canon émet des électrons qui seront accélérés et focalisés sur l'échantillon (sous un vide poussé) grâce à un système de lentilles électromagnétiques et de bobines. Ainsi, sous l'impact du faisceau d'électrons, il peut y avoir plusieurs possibilités d'émission : émission d'électrons secondaires (SE), d'électrons rétrodiffusés (*BE-Backscattering Electrons en anglais*), d'électrons Auger et de rayonnement X. La figure II.9 représente les différents phénomènes d'interaction électron-matière.

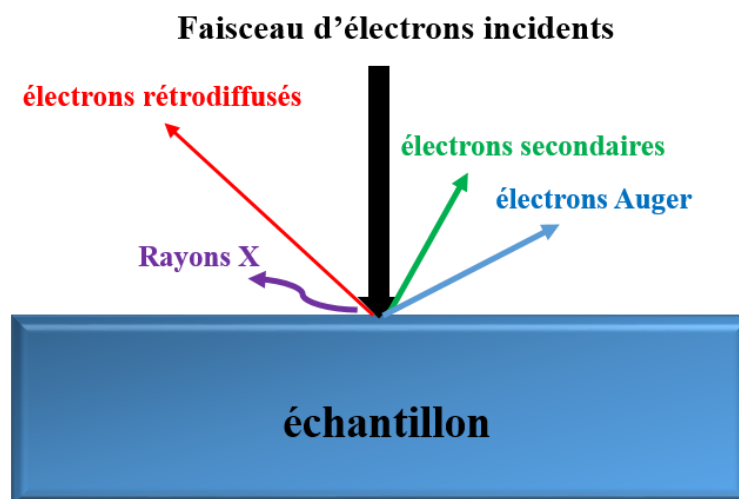


Figure II.9. Schéma de l'interaction faisceau d'électrons-échantillon dans un microscope électronique.

L'information reçue des électrons secondaires permet d'obtenir des images de la surface du matériau étudié et leur morphologie en coupe transverse (Cross section).

Les mesures de microscopie présentées dans cette thèse ont été menées à : l'INRS-Varenes sur un Jeol JEM 5410, à la Faculté des sciences du Rabat sur un SEM-EDS JEOL Model JSM-IT100 et à l'IREC-Barcelone sur un microscope. ZEISS Series Auriga.

II.3.2.2 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est une technique très précise pour étudier la topographie des surfaces, à l'échelle submicroscopique et sans aucune préparation préalable de l'échantillon. Ce microscope est constitué d'une pointe très fine, positionnée au bout d'un micro-levier flexible et d'un système optique utilisant un laser pour détecter les déviations de la pointe. Quand la pointe est déplacée le long de la surface de l'échantillon, la déviation du rayon laser permet de mesurer la hauteur de la pointe et ainsi le profil de la surface. L'AFM permet donc de visualiser la topographie des surfaces jusqu'à des résolutions atomiques, à travers de différents types de forces de : répulsion ionique, Van der Waals, électrostatiques, magnétiques...

Un autre mode de fonctionnement, («*Tapping mode*») est souvent utilisé. Dans ce cas, on fait osciller régulièrement la pointe lors de son déplacement. Elle touche moins souvent la surface et la détection des oscillations régulières permet finalement des mesures plus précises de la topographie.

Les analyses par AFM de nos couches de CZTS ont été réalisées au moyen d'un système AFM Dimension Icon-Bruker, en mode «contact» au centre MAScIR de Rabat.

II.3.3 Méthodes de caractérisation de la composition

II.3.3.1 Spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (ou EDS, abréviation de l'anglais «Energy Dispersive X-ray Spectroscopy») couplé au MEB est un outil analytique permettant l'analyse élémentaire des matériaux solides. Elle consiste à analyser les photons X réémis par la désexcitation des atomes constitutifs de l'échantillon placé sous le faisceau d'électrons du MEB. Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, où apparaissent des pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Comme les photons X sont assez pénétrants, la composition mesurée correspond à environ 1 μm de profondeur.

II.3.3.2 Caractérisation par Spectroscopie de photoémission des rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons par rayons X («X-ray photoelectron spectroscopy: XPS» en anglais) est une méthode d'analyse des surfaces permettant de quantifier la composition chimique de l'échantillon (sur une épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres) dans une chambre maintenue sous ultrahaut vide (UHV $\approx 10^{-10}$ Torr), et de déterminer le type de liaisons entre les atomes.

Le principe de cette technique repose sur l'effet photoélectrique. En effet, il consiste à irradier l'échantillon à l'aide d'un faisceau de rayon X qui va ioniser les atomes. Ces derniers vont émettre des photo-électrons après un transfert direct de l'énergie du photon aux électrons de l'intérieur du cortège électronique (Figure II.10). L'énergie cinétique des électrons émis est utilisée pour déterminer l'énergie de liaison, la nature et l'environnement de l'atome d'où il provient. En effet, connaissant l'énergie incidente du faisceau de rayons X ($h\nu$: h est la constante de Planck et ν est la fréquence des rayons X employés) et l'énergie cinétique (E_C) de l'électron détecté, il est possible de déterminer l'énergie de liaison (E_L) de cet électron lié à l'orbitale atomique de l'élément cherché, en utilisant la formule suivante :

$$E_L = h\nu - E_C \quad \text{Équation II.3}$$

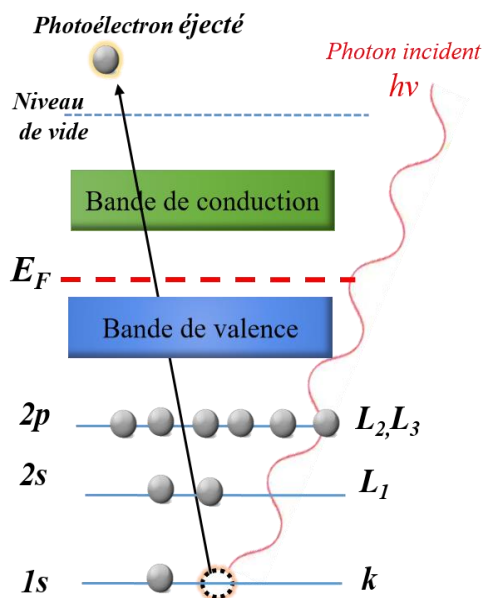


Figure II.10 Illustration schématique du mécanisme de la photoémission.

Les résultats obtenus sont sous forme des spectres d'émission X caractéristiques des éléments chimiques présents dans l'échantillon analysé. Chaque atome est caractérisé par un ensemble d'énergie de liaison spécifique de ses électrons de cœur. Par conséquent, l'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics et de leurs séparations en énergie. De plus, l'analyse du spectre d'émission permet aussi de remonter à la composition en intégrant l'aire des pics.

Dans cette étude, l'analyse par XPS sera utilisée pour connaître la composition de la surface de CZTS et le degré d'oxydation des éléments. Les analyses ont été effectuées en utilisant un spectromètre Escalab 220i-XL de la compagnie VG à l'INRS-Varenes. La source monochromatique est de type Al avec un K_{α} de 1486.6 eV. Afin d'éviter au maximum l'interaction des photoélectrons avec des impuretés, un vide très poussé de l'ordre de 10^{-10} Torr est maintenu en permanence dans la chambre d'analyse.

II.3.4 Propriétés optoélectroniques des couches minces

II.3.4.1 Caractérisation des propriétés optiques par spectrophotométrie Ultraviolet, Visible et proche Infrarouge (UV-Vis-NIR)

La spectrophotométrie UV-vis-NIR est une technique de caractérisation optique, basée sur l'interaction entre un rayonnement incident et la matière. Elle permet d'accéder à plusieurs informations sur les propriétés optiques (réflexion, transmission et absorbance) du matériau analysé. Pour l'absorbance, elle consiste à mesurer l'intensité de la lumière transmise à travers une couche mince à différentes longueurs d'ondes (λ) incidentes. Pour cela, une lampe adéquate et émettant dans le domaine spectral choisi (UV, Visible ou PIR) est placée à l'entrée d'un monochromateur. La mesure de l'intensité du rayonnement en fonction de la longueur d'onde ($I(\lambda)$) avec et sans échantillon permet d'obtenir le spectre d'absorption.

Les spectres d'absorption UV-vis-NIR ont été réalisés sur les films de CZTS déposés sur des substrats de quartz avec un spectrophotomètre UV-Vis-NIR Perkin Elmer Lambda-1050 sur une gamme spectrale s'étalant de 200 nm à 1200 nm.

Les informations essentielles extraites du spectre d'absorbance sont : le coefficient d'absorption optique et la valeur de la bande interdite des films de CZTS.

II.3.4.2 Caractérisation des propriétés électriques par Effet Hall

Les mesures par effet Hall constituent une technique de caractérisation électrique permettant d'accéder à trois paramètres électriques déterminants d'un semi-conducteur : la résistivité

électrique ρ ($\Omega.cm$), la concentration de porteurs de charges n (cm^{-3}) ainsi que leur mobilité μ (en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$). Son principe consiste à prendre quatre contacts électriques ponctuels (A, B, C, D), sur l'échantillon qui sera placé dans un champ magnétique, pour permettre d'injecter un courant I entre deux contacts et de mesurer une tension U_m entre les bornes des deux autres. En mettant les contacts de façon symétrique sur un échantillon de géométrie carré, et en réalisant la moyenne des différentes tensions U_m mesurées, on peut déduire une résistance moyenne R_m . Par conséquent, la résistivité ρ d'un film mince d'épaisseur E peut être écrite comme suit :

$$\rho = \frac{\pi \times R_m \times E}{\ln(2)} \quad \text{Équation II.4}$$

De plus, la mesure de la différence de potentiel (tension de Hall) entre deux contacts après l'application d'un courant I entre les deux autres et sous l'action d'un champ magnétique B de 0,5 Tesla perpendiculaire à l'échantillon, permet de remonter à la concentration des porteurs de charge ainsi qu'à leur nature (électrons ou trous).

$$\eta = \frac{I \times B}{\pm q \times U_H \times E} \quad \text{Équation II.5}$$

Enfin, en utilisant les données déterminées précédemment (Équations II.4 et II.5), on peut déduire aisément la mobilité à partir de la relation suivante :

$$\mu = \frac{1}{|\pm q| \times \eta \times \rho} \quad \text{Équation II.6}$$

La caractérisation électrique des couches minces étudiées (CZTS) a été réalisée par l'utilisation de l'appareil de mesure d'effet Hall (Ecopia HMS 5500) à la faculté des sciences de Rabat.

II.3.5 Caractérisation des cellules solaires à base de CZTS

Les dispositifs photovoltaïques ont été caractérisés sous illumination à l'aide d'un simulateur solaire composé d'une lampe Xénon $1000 W/m^2$ et un filtre AM 1.5 de chez Oriel. L'intensité lumineuse a été calibrée par une cellule solaire de référence de silicium. Les caractéristiques courant-tension (J-V) sont collectées par un appareil Agilent 6901 A à l'INRS-Varenes.

Les mesures effectuées permettent d'évaluer la qualité des cellules solaires à base de CZTS élaborées par l'ALP en déterminant les paramètres photovoltaïques tels que : la tension de circuit ouvert (V_{CO}), le courant de court-circuit (J_{CC}), le facteur de forme. (FF) et le rendement de conversion photovoltaïque (PCE pour «Power conversion efficiency» en anglais).

II.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté brièvement le principe de l'ablation laser pulsée. La méthodologie de dépôt de nos films de CZTS par l'ALP a été détaillée ainsi que les conditions de dépôts. Cette technique de dépôt nous a permis d'élaborer des films minces de CZTS sous différentes conditions, ainsi que leur intégration dans divers dispositifs photovoltaïques fonctionnels. Les différentes configurations de cellules solaires de CZTS élaborées au cours de ce travail ont été présentées. Par la suite, l'ensemble des méthodes de caractérisation utilisées ont été décrit succinctement pour mener le travail de recherche.

Les principaux résultats obtenus sont décrits dans les articles présentés dans la partie suivante.

RÉFÉRENCES

- [125] H.M. Smith, A.F. Turner, Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser, *Appl. Opt.* 4 (1965) 147.
- [126] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X.D. Wu, S.A. Shaheen, N. Jisrawi, Y.H. Min-Lee, W.L. McLean, M. Croft, Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 619–621.
- [127] I. Ka, V. Le Borgne, D. Ma, M.A. El Khakani, Pulsed laser ablation based direct synthesis of single-wall carbon nanotube/PbS quantum dot nanohybrids exhibiting strong, spectrally wide and fast photoresponse, *Adv. Mater.* 24 (2012) 6289–6294.
- [128] M. Novotný, M. Vondráček, E. Marešová, P. Fitl, J. Bulíř, P. Pokorný, Havlová, N. Abdellaoui, A. Pereira, P. Hubík, J. More-Chevalier, J. Lančok, Optical and structural properties of ZnO:Eu thin films grown by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* 476 (2019) 271–275.
- [129] M.H. Dwech, K.A. Aadim, M.T. Mohsen, The effect of a number of laser pulses on optical properties of CuO thin films deposited by pulsed laser deposited (PLD) technique at 673K, in: *AIP Conf. Proc.* 2144 (2019) 030024.
- [130] S. Agarwal, M.S. Haseman, K.D. Leedy, D.J. Winarski, P. Saadatkia, E. Doyle, L. Zhang, T. Dang, V.S. Vasilyev, F.A. Selim, Tuning the Phase and Microstructural Properties of TiO₂ Films Through Pulsed Laser Deposition and Exploring Their Role as Buffer Layers for Conductive Films, *J. Electron. Mater.* 47 (2018) 2271–2276.
- [131] K. Pandey, K. Ghosh, U. Manna, M. Biswas, Block Copolymer Templated Fabrication of TiO₂ Nanodot Films Using Pulsed Laser Deposition, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 16325–16332.
- [132] H. Guo, W. Chen, Y. Shan, W. Wang, Z. Zhang, J. Jia, Microstructures and properties of titanium nitride films prepared by pulsed laser deposition at different substrate temperatures, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 473–478.
- [133] T.S. Hua, B. Zhu, R.G. Song, Characterisation of AlN nano thin films prepared by PLD, *Surf. Eng.* 36 (2020) 55–62.
- [134] N. Pryds, J. Schou, S. Linderoth, The spatial thickness distribution of metal films produced by large area pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 8231–8234.
- [135] K. Sturm, S. Fähler, H.U. Krebs, Pulsed laser deposition of metals in low pressure inert gas, *Appl. Surf. Sci.* 154 (2000) 462–466.

- [136] R. Eason, ed., Pulsed Laser Deposition of Thin Films, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2006.
- [137] T. Scharf, H.U. Krebs, Influence of inert gas pressure on deposition rate during pulsed laser deposition, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 75 (2002) 551–554.
- [138] C.F. Yu, C.W. Sung, S.H. Chen, S.J. Sun, Relationship between the photoluminescence and conductivity of undoped ZnO thin films grown with various oxygen pressures, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2009) 792–796.
- [139] G.P. Halada, C.R. Clayton, The Intersection of Design, Manufacturing, and Surface Engineering, in: *Handb. Environ. Degrad. Mater. Second Ed.*, Elsevier Inc., 2012: pp. 445–480.
- [140] E.G. Gamaly, A. V Rode, B. Luther-Davies, V.T. Tikhonchuk, Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics, 9 (1994) 949.
- [141] Z.O. Elhmaidi, R. Pandiyan, M. Abd-Lefdil, M.A. El Khakani, Pulsed laser deposition of CZTS thin films, their thermal annealing and integration into n-Si/CZTS photovoltaic devices, in: 2016 Int. Renew. Sustain. Energy Conf., IEEE, 2016: pp. 130–135.
- [142] K. Sun, C. Yan, F. Liu, J. Huang, F. Zhou, J.A. Stride, M. Green, X. Hao, Over 9% Efficient Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cell Fabricated by Using $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ Buffer Layer, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1600046.
- [143] Z.O. Elhmaidi, R. Pandiyan, M. Abd-Lefdil, E. Saucedo, M.A. El Khakani, In-situ tuning of the zinc content of pulsed-laser-deposited CZTS films and its effect on the photoconversion efficiency of p-CZTS/n-Si heterojunction photovoltaic devices, *Appl. Surf. Sci.* 507 (2020) 145003.
- [144] Z.O. Elhmaidi, M. Abd-Lefdil, M.A. EL Khakani Photoconversion optimization of pulsed-laser-deposited p-CZTS/n-silicon-nanowires heterojunction based photovoltaic devices, *Nanomaterials* 10 (2020), 1393
- [145] Z.O. Elhmaidi, Sergio Giraldo, Yudania Sánchez, Victor Izquierdo-Roca, E. Saucedo, M. Abd-Lefdil, M.A. El Khakani, Effect of substrate temperature on the in-situ Zn doping of pulsed laser deposited CZTS and their integration onto solar cells, En cours de soumission.

Chapitre III
Résultats et discussions
Présentation des articles

Cette section présente l'ensemble des résultats, sous forme de publications scientifiques, obtenus dans ce travail de thèse.

Pour chaque article, nous présenterons un bref résumé suivi de l'intégralité de la version originale de la publication.

III.1 ARTICLE1: Reconstructing the Energy Band Electronic Structure of Pulsed Laser Deposited CZTS Thin Films Intended for Solar Cell Absorber Applications

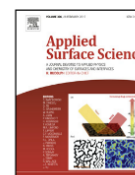
Reconstruction de la structure électronique de diagramme de bande de films minces de CZTS déposés par ablation laser pulsée et destinés pour applications aux cellules solaires

Applied Surface Science 396 (2017) 1562–1570

DOI :10.1016/j.apsusc.2016.11.210

L'objectif de cette étude est de démontrer le potentiel du procédé ALP à former des couches minces de CZTS sans avoir recours à aucune post-sulfuration. Ainsi, on a procédé à l'étude de l'effet du recuit sur les propriétés des films minces de CZTS élaborés par ablation laser pulsée et déposés sur des substrats de Si et de quartz à température ambiante (R.T). Ensuite, ils ont subi un recuit à différentes températures (200, 300, 400 et 500 °C), sous atmosphère inerte d'argon pendant une heure. Ensuite ces films de CZTS ont été analysés systématiquement par DRX, spectroscopie Raman, MEB-EDX, AFM, UV-Vis-NIR en vue d'évaluer respectivement leurs propriétés structurales, compositionnelles, morphologiques et optiques. Nous avons identifié un intervalle de température entre 300 et 400 °C comme condition optimale de croissance du film de CZTS, permettant ainsi d'obtenir une bonne qualité cristalline (aucune phase secondaire), une surface faiblement rugueuse et une énergie du gap adaptée à la conversion PV.

L'originalité de ce travail par rapport à la littérature réside dans la détermination expérimentale des paramètres électroniques (travail de sortie Φ , affinité électronique χ , bande de valence maximum VBM,) du matériau CZTS par les techniques XPS-UPS. Ce qui nous a permis de proposer un diagramme de bandes d'énergies en associant le CZTS à des couches tampons (type n) comme le CdS et le ZnS.



Full length article

Reconstructing the energy band electronic structure of pulsed laser deposited CZTS thin films intended for solar cell absorber applications



Rajesh Pandiyan^a, Zakaria Oulad Elhmaidi^{a,b}, Zouheir Sekkat^c, Mohammed Abd-lefdil^b, My Ali El Khakani^{a,*}

^a Institut National de la Recherche Scientifique, Centre-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Blvd. Lionel-Boulet, C.P. 1020, Varennes, QC J3X-1S2, Canada

^b University of Mohammed V, Faculty of Sciences, Materials Physics Laboratory, B.P. 1014 Rabat, Morocco

^c Optics & Photonics Center, Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research, Rabat, Morocco

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 February 2016

Received in revised form

15 September 2016

Accepted 26 November 2016

Available online 27 November 2016

Keywords:

Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films

Pulsed laser deposition (PLD)

Structural & optical properties

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

Valence band

Ultra-violet photoelectron spectroscopy (UPS)

ABSTRACT

We report here on the use of pulsed KrF-laser deposition (PLD) technique for the growth of high-quality Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films onto Si, and glass substrates without resorting to any post sulfurization process. The PLD-CZTS films were deposited at room temperature (RT) and then subjected to post annealing at different temperatures ranging from 200 to 500 °C in Argon atmosphere. The X-ray diffraction and Raman spectroscopy confirmed that the PLD films crystallize in the characteristic kesterite CZTS structure regardless of their annealing temperature (T_a), but their crystallinity is much improved for T_a ≥ 400 °C. The PLD-CZTS films were found to exhibit a relatively dense morphology with a surface roughness (RMS) that increases with T_a (from ~14 nm at RT to 70 nm at T_a = 500 °C with a value around 40 nm for T_a = 300–400 °C). The optical bandgap of the PLD-CZTS films, was derived from UV–vis transmission spectra analysis, and found to decrease from 1.73 eV for non-annealed films to ~1.58 eV for those annealed at T_a = 300 °C. These band gap values are very close to the optimum value needed for an ideal solar cell absorber. In order to achieve a complete reconstruction of the one-dimensional energy band structure of these PLD-CZTS absorbers, we have combined both XPS and UPS spectroscopies to determine their chemical bondings, the position of their valence band maximum (relative to Fermi level), and their work function values. This enabled us to sketch out, as accurately as possible, the band alignment of the heterojunction interface formed between CZTS and both CdS and ZnS buffer layer materials.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Research and development on thin film solar cells (TFSCs), such as CdTe and Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS), continue to attract huge interest due to their high power conversion efficiency (PCE) reaching over 20% [1,2]. However, the toxicity, the scarcity and the very expensive cost of Ga, Te and In may potentially limit the large-scale production for CdTe and CIGS [3,4]. These limitations call for the search of alternative thin film solar cells materials. In this context, the quaternary semiconducting (SC) Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) material constitutes a highly promising absorber with similar structural properties to CIGS compounds [5]. Indeed, CZTS is an intrinsic p-type SC material which has a direct band gap in the 1.4–1.7 eV range and exhibits a large absorption coefficient (over than 10⁴ cm⁻¹)

[6,7], which enables a theoretical conversion efficiency of ≈32% according to Shockley-Queisser (SQ) limit [8]. Moreover, the constituting elements of CZTS are less-toxic, earth-abundant, and readily affordable. So far, a variety of vacuum and non-vacuum techniques have been used for the synthesis of CZTS layers. These include co-evaporation technique [9], RF (radio frequency) sputtering [10], pulsed laser deposition (PLD) [11–18], spray pyrolysis technique [19], and electrodeposition [20]. Until now, the integration of pure sulfide Cu₂ZnSnS₄ absorbers into thin film solar cells has led to the achievement of power conversion efficiency of 8.4% for the CZTS films deposited by means of the vacuum-based process [9]. A world-record power conversion efficiency of 12.6% has been even reported in the case of the mixed sulfide-selenide CZT(S,Se) absorbing layers spin-coated from a hydrazine-based solution [21]. It is important to note that the efficiencies of these devices are still much lower when compared to the 21.7% efficiency reached by CIGS at the laboratory scale [22]. This gap can be partly explained by the narrow stability region in the chemical potential for the formation

* Corresponding author.

E-mail address: elkhakani@emt.inrs.ca (M.A. El Khakani).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.210>

0169-4332/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

of the desired stoichiometry of CZTS [23]. Indeed, the formation of other undesirable phases can reduce the performance of the CZTS based solar cells. Thereby, a precise control of the metal composition is highly required for the achievement of high photoconversion performance of CZTS based solar cells.

In this context, PLD is a remarkably versatile deposition method, which is well known for its ability to ensure a congruent transfer of the target composition to the films, unlike other film growth techniques that can suffer preferential sputtering [24]. Therefore, PLD is the most appropriate deposition technique to alleviate the issues related to stoichiometric deviation of CZTS thin films. Furthermore, the PLD deposition of CZTS films can be carried out at low substrate temperatures, since the kinetic energy of the ejected species is sufficiently high to provide required mobility of the ablated species onto substrate surface. So far, the PLD effort for CZTS films deposition is quite recent and very modest. The first papers on PLD grown CZTS thin films for solar cells application reported a conversion efficiency of 1.74% [25,26]. By controlling the target composition and hence that of PLD CZTS films, it has been recently reported that the power conversion efficiency of PLD-CZTS based thin films solar cells can be improved up to 4.13% [27]. This performance was nonetheless achieved after subjecting the PLD-CZTS absorber layer to annealing treatment under $N_2 + H_2S$ atmosphere at 400 °C, to ensure the formation of larger CZTS grains and a compositional ratio of $[Cu]/([Zn] + [Sn]) = 1.1$. The post-annealing treatment under sulfur vapor was also used to enhance the grain size and texture of the CZTS films deposited by co-sputtering binary sulfides [28]. Despite the promising characteristics, the use of such a post-sulfurization by H_2S gas or sulfur vapor, at higher working temperatures remains a hazardous issue particularly in a real industrial environment.

While the majority of the work reported on CZTS thin films routinely used post-annealing treatments under high temperatures (mostly in the 500–600 °C range) in sulfur containing atmospheres, with the main objective to improve power conversion efficiency performance, systematic studies attempting to single out the fundamental effects of thermal annealing of PLD-CZTS films under inert atmosphere are very scarce. Recently, it has been shown that the bandgap of electrodeposited CZTS films can be reduced from 2.8 eV to 1.5 eV after their annealing under Argon atmosphere at 550 °C [29].

In this paper, we report on the growth of CZTS thin films by using pulsed KrF excimer at room-temperature (RT) with a focus being put on studying the effect of the annealing temperature (in the 200–500 °C range) on the structural, morphological and optoelectronic properties of the PLD-deposited CZTS films. The RT-deposited PLD-CZTS films were found to exhibit a compositional atomic ratio $[Cu]/([Zn] + [Sn])$ of 1.2 with a nano-crystalline kesterite structure. Their annealing at a temperature of 300 °C was found to reduce their bandgap from 1.73 eV to 1.58 eV (very close to the ideal value required for CZTS thin film solar cells). By combining different characterization techniques (namely UV–vis-NIR, XPS, and UPS spectroscopies), we were able to access key optoelectronic parameters (e.g., bandgap values, valence band maximum positions, and work function values). This enabled us to reconstruct, as accurately as possible, the energy band structure of CZTS films and examine their energy level band alignment at the interfaces.

2. Experimental

High-quality CZTS thin films were deposited by means of the UV laser ablation method, which uses a pulsed KrF-laser of wavelength 248 nm. The used CZTS target is commercially available from Kurt J. Lesker. It is a 2"-diam. with the Cu_2ZnSnS_4 composition and 99.95% purity. The substrates (glass, silicon of a typical size of $\sim 1'' \times 1''$) were placed onto a rotating substrate-holder placed parallel to the

target at a distance of ~ 7.5 cm. For the UV–vis measurements, the same films were concomitantly deposited onto quartz substrates. Prior to their introduction into the chamber, the substrates were ultrasonically cleaned with isopropanol, de-ionized water, and then dried under nitrogen (N_2) flux. Prior to film deposition, the chamber was evacuated using a turbo-pump to a working pressure of $\sim 6 \times 10^{-6}$ Torr. The on-target laser energy was set to 120 mJ/pulse, and the CZTS films were deposited by using 36000 laser ablation pulses of the target at a repetition rate of 20 Hz. The incident laser intensity on the CZTS target was 2.8×10^8 W/cm². The laser beam was focused at an incident angle of 45° onto the rotating and translating CZTS target placed in the PLD chamber. The size of the beam spot is of ~ 0.02 cm². Prior to each deposition, the target surface was cleaned under vacuum during 10 min while shielding the substrates with a shutter. The depositions were carried out at room temperature (25 °C) under vacuum. The as-deposited thick PLD-CZTS films were then subjected to post annealing at different temperatures (T_a), namely 25 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C and 500 °C, in Argon atmosphere for 1 h.

The crystalline structure of the CZTS films was characterized using an X'Pert Pro X-ray diffractometer employing a $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5418$ Å) radiation at a grazing incident angle of 1°. Raman spectra of the PLD-deposited CZTS films were acquired at room temperature, over the 100–2500 cm⁻¹ wavenumber region, by using a Renishaw Raman spectrometer. The spectra were measured using an Argon-ion laser of wavelength 514.5 nm at constant power of 4.9 mW. The deposited CZTS films were characterized by using Jeol JEM 5410 scanning electron microscope (SEM) to examine the morphology of the CZTS films and to determine their thickness through cross-section observations. The surface topography and root-mean-square (RMS) roughness of the films were characterized by atomic force microscopy (AFM) measurements using an AFM Dimension Icon – Bruker instrument in contact mode. The bulk compositional ratio of the films was measured by energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy. Their optical bandgaps were derived from their UV–vis transmittance spectra, acquired by means of a UV–vis PerkinElmer Lambda-1050-spectrophotometer (in the 250–1800 nm range). The binding energies, oxidation states and the valence band states of the CZTS films were characterized by means of *ex-situ* X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements using the ESCALAB 220iXL spectrophotometer (Thermo VG Scientific Ltd., UK) with a base pressure of 2×10^{-9} mbar, using a standard Al $K\alpha$ twin anode X-ray source (exciting photon energy 1486.6 eV, Power=400 W). The core lines of Cu 2p, Sn 3d, Zn 2p, S 2p were acquired at 20 eV pass energy. After the Shirley type background subtraction was performed, the XPS spectra were fitted using a peak-fitting program (CASAXPS) by adopting Gaussian-Lorentzian peak shapes. UV photoelectron spectroscopy (UPS) measurements were carried out at room temperature using the He-discharge lamp (He I line at 21.2 eV) as the excitation source in normal emission with a resolution of 0.06 eV in the ESCALAB 220iXL spectrophotometer. The Fermi level position was calibrated using a gold reference (work function of 5.2 eV) with a -3 V bias applied to eliminate the intrinsic detector work function barrier of 3 eV. The XPS spectrometer is also equipped with an argon ion gun that allows to clean the sample surface through soft sputter-etching. High-resolution XPS core level spectra of all the samples were acquired after a systematic *in-situ* surface cleaning by means of 3 keV Ar^+ ions in order to remove the carbon and oxide contamination surface layer due to air exposure.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the XRD spectra of the PLD-CZTS films as-deposited (RT) and after their subsection to post annealing under argon atmo-

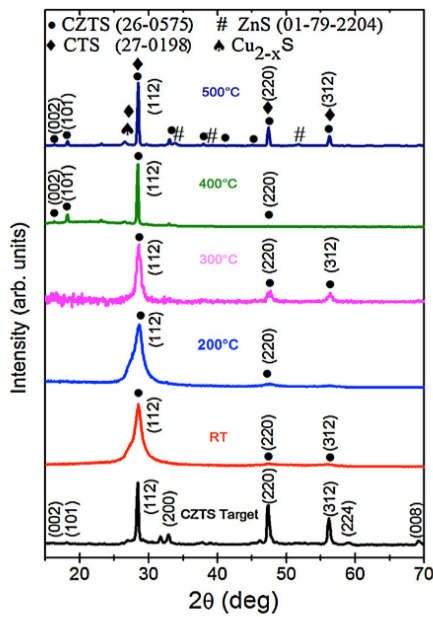


Fig. 1. Typical X-ray diffraction patterns of the PLD CZTS thin films deposited on glass substrates at RT and annealed at different T_a (in the 200–500 °C range). The XRD pattern of the CZTS target is also included for comparison purposes.

sphere at different temperatures ranging from 200 to 500 °C. The XRD spectrum of the CZTS target used in the PLD process is also included in Fig. 1 as a reference. As clearly seen from the XRD spectra, the annealing of CZTS films induced a progressive improvement of the crystallinity of the films. In fact, all the films exhibited a diffraction pattern that matches well that of the kesterite structure of CZTS.

However, two aspects are noteworthy: first, the as-deposited and annealed films are seen to present a (112) preferential orientation in comparison with the CZTS target; and secondly the width of the main (112) XRD peak is seen to narrow as T_a is increased up to 400 °C (where the FWHM reaches its lowest value). Now, the RT-deposited CZTS films showed diffraction peaks at $2\theta = 28.45^\circ$, 47.40° , 55.95° corresponding to the (112), (220) and (312) crystallographic planes of CZTS tetragonal kesterite crystal structure (JCPDS 26-0575) without any secondary phases, indicating thereby that the as-deposited films consist of polycrystalline CZTS with a clear (112) preferred orientation. Minor changes were observed in the peak position and full width at half maximum (FWHM) of the peak (112) for the films annealed at 200 °C in comparison with the as-deposited ones. Better crystallinity and increase in the crystallite growth were observed as T_a is increased from 300 to 500 °C. At $T_a = 300^\circ\text{C}$, the (112) peak starts to narrow and reaches its minimum width at $T_a = 400^\circ\text{C}$. When T_a is raised to 500 °C, in addition to the main (112) peak, other CZTS diffraction peaks appeared leading to recovering almost the XRD pattern of the target. Here we note that the identification of the presence of secondary peaks (such as CTS, and/or ZnS, CuS) as their diffraction peaks share virtually to those of CZTS peak locations. In addition to the CZTS peaks observed at $T_a = 500^\circ\text{C}$, two weak diffraction peaks start to be distinguishable around $2\theta = 26.6^\circ$ and 27.21° (these are probably due to Cu_4SnS_4 [30] and CuS (JCPDS 006-0464) phases, respectively). Some other weaker peaks related to binary or ternary sulfides of Cu_{2-x}S and/or Cu_4SnS_4 ($2\theta = 26.55^\circ$) [30], and ZnS (39.11 , 51.72° JCPDS 01-79-2204) were also observed. In order to account

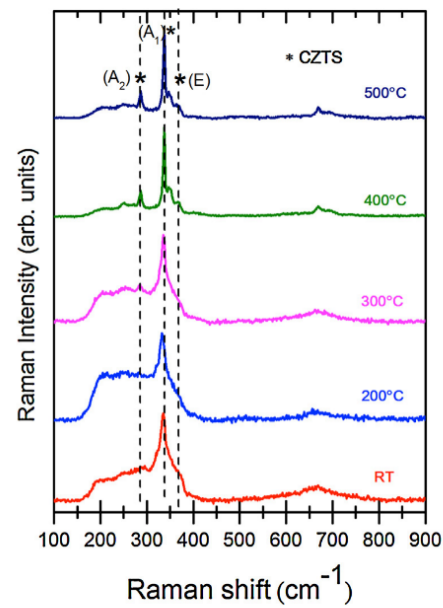


Fig. 2. Raman spectra of the PLD-CZTS films deposited onto glass substrates at RT and after their annealing at different T_a (in the 200–500 °C range).

for the crystallite size change in the PLD-CZTS films as their T_a is increased, the exact peak position and FWHM value was derived after fitting the spectra using pseudo-voigt curve around the reflection of (112) plane. Then, the average crystallite sizes (D) of the films was calculated using Scherrer formula: $\langle D \rangle = 0.94 * \lambda / (\beta * \cos \theta)$, where λ is the X-ray wavelength (1.54056 Å), β is the FWHM of the main diffraction peak (112) in radian and θ is the Bragg's angle of the diffraction peaks. We thus found that the mean CZTS crystallite size increases from ~ 7 nm (at RT) to 35 nm (for $T_a \geq 400^\circ\text{C}$). The preferential orientation exhibited by these PLD-CZTS films is thought to result from the highly saturated flux of the laser ablated species, which are better accommodated by the (112) denser crystallographic planes. While the generally reported CZTS based solar cells are made from chemically synthesized CZTS with micrometer grain size, nanograined CZTS films (crystallite size in the 15–31 nm range) grown by PLD have been also shown to yield a PCE of $\sim 3.1\%$ after their integration into operating solar cells [31,32].

Raman spectroscopy technique is also a very appropriate technique to investigate the local bonding states of the CZTS quaternary semiconductor. Fig. 2 presents the Raman spectra of the CZTS films (as-deposited at RT and annealed at different T_a), using the excitation wavelength of 514.5 nm. All the PLD-CZTS films were found to exhibit a major peak located in the 334–337 cm^{-1} range, corresponding to the main vibrational A_1 - symmetry mode of single phase CZTS with kesterite structure [33]. This A_1 phonon mode is related with the vibration of sulfur atoms surrounded by neighboring atoms. Furthermore, a weak peak around 286 cm^{-1} (which becomes sharper at $T_a \geq 400^\circ\text{C}$) and a shoulder peak (centered around 367 cm^{-1}) were also present, and can be assigned to A_2 and E modes of CZTS, respectively [34,35]. As T_a is increased, the Raman spectra of the PLD-CZTS films are seen to exhibit significant changes in both the overall shape of the (140–340 cm^{-1}) broad band along with a significant narrowing of the A_1 mode peak (FWHM decrease from 14.5 to 5.1 cm^{-1}) and its slight upshift from 334.6 cm^{-1} (at RT) up to 337 cm^{-1} (at $T_a = 500^\circ\text{C}$). The A_1 Raman peak narrowing indicates an improvement in the crystalline quality of CZTS films, while its shift towards higher wavenumber is due to anneal-

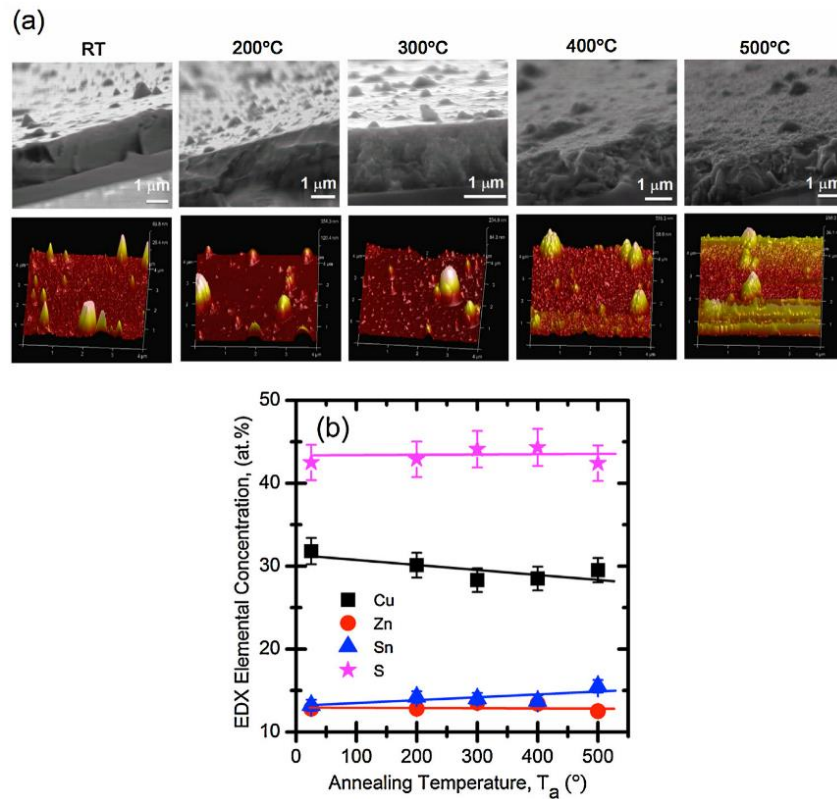


Fig. 3. (a) Cross-sectional SEM micrographs (first row) and AFM images (second row) of the CZTS films deposited on glass substrates at RT and post-annealed at different T_a values; (b) Atomic composition (measured by means of EDX) of the PLD-CZTS films as a function of T_a .

ing induced strain relaxation. On the other hand, as T_a is increased from 400 to 500 °C, additional peaks can be pinpointed at ~ 249 and ~ 349 cm^{-1} . The former is a typical Raman peak of CZTS, while the assignment of the latter remains unclear. Some papers have reported the 349 cm^{-1} shoulder to be also a characteristic peak of CZTS [36]. However, this peak also coincides with the position of vibrational modes of Cu_2SnS_3 [37], and cubic ZnS phase [38,39]. Its appearance at high T_a (≥ 400 °C) corroborates with the formation of binary and/or ternary sulfides phases (ZnS , Cu_{2-x}S) above-discussed for the XRD spectrum of CZTS films annealed at $T_a = 500$ °C.

The influence of annealing temperature on the morphology and surface roughness of CZTS films was examined using SEM observations and AFM analysis, respectively. Fig. 3(a) shows the SEM micrographs (first row) and the AFM images (second row) of the as-deposited and annealed CZTS thin films. The thickness of the PLD-CZTS films was determined by means of cross-sectional scanning electron microscopy (SEM) observations, and was found to be in the (1.5–1.7) μm range. The SEM examination also revealed that the PLD-CZTS films generally exhibit a homogenous, uniform and relatively dense morphology, regardless of their T_a . Nevertheless, one can note that while the as-deposited CZTS films exhibited a smooth surface, the annealed ones (particularly at $T_a \geq 400$ °C) are seen to consist of densely packed small grains, in agreement with the recrystallization revealed by the XRD analyses at higher T_a . Consistently, the recrystallization of the CZTS films at higher T_a was also found to lead to increased surface roughness. Indeed, the measured root-mean-square roughness of the PLD-CZTS films was found to increase with T_a from ~ 14 nm (at RT) to 70 nm (at $T_a = 500$ °C) with a value of ~ 40 nm for $T_a = 300$ – 400 °C. The increase in the RMS val-

ues of annealed films is thought to reflect the annealing induced increase of the size of CZTS grains [30].

In conjunction with SEM analyses, EDX was also used to determine the “bulk” composition of as-deposited and annealed PLD-CZTS films. Fig. 3(b) shows the variation of atomic content of Cu, Sn, Zn, and S of the CZTS films as a function of T_a . It is found that the films deposited at RT and the films annealed at different T_a are close to nearly stoichiometric ratio exhibiting slightly Cu-rich and Zn-poor compositions. The average compositions of all the films have led to a Cu/(Zn + Sn) atomic ratio of 1.0–1.2 and a Zn/Sn ratio of 0.8–0.97.

The UV-vis-transmittance spectra of the PLD-CZTS films were acquired and shown in Fig. 4(a), along with their corresponding Tauc plots (Fig. 4(b)). Thus, the bandgap energy (E_g) values can be determined by extrapolating the Tauc plots (i.e.; $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$) to the intercept of horizontal energy axis, as shown by the arrows of Fig. 4(b). The absorption coefficient (α) can be determined near the band edge using the relation $\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{1-R}{T} \right)^2$, where t is the film thickness, T and R are the corresponding transmittance and reflectance, respectively. The magnitude of the absorption coefficient for all the samples is of the order of 10^4 cm^{-1} , which supports direct transition nature of the material. The E_g value of the as-deposited CZTS films was estimated to about 1.73 eV. Annealing the films up to $T_a = 300$ °C was found to decrease the bandgap to 1.58 eV.

This decreasing tendency of the bandgap value of PLD-CZTS films following their subjection to post-annealing is consistent with the work of Vanalakar et al. [40]. Indeed, they have shown that annealing PLD-CZTS films at 550 °C under different atmospheres, namely

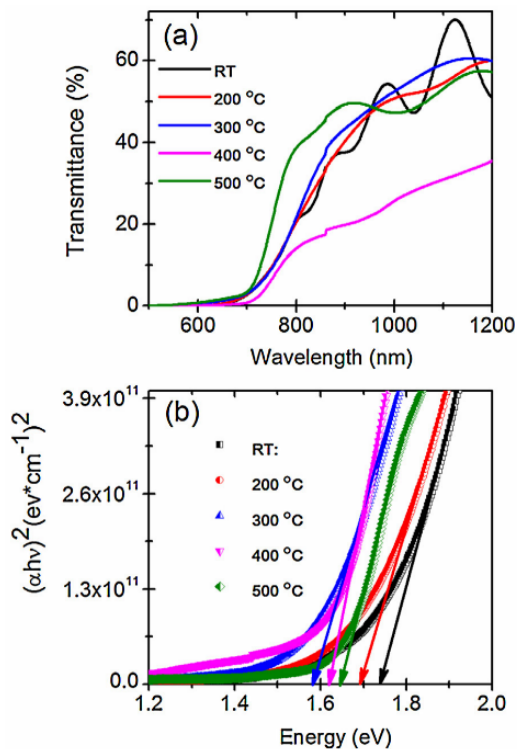


Fig. 4. (a) UV-vis transmittance spectra of as-deposited (RT) and annealed PLD-CZTS films deposited on quartz substrates as a function of their annealing temperature (in the 200–500 °C range); (b) The Tauc plots of PLD-CZTS films derived from the transmittance data of (a).

Ar, N_2 , S and $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{S}$ decreases their E_g to lower values (of 1.77, 1.74, 1.62 and 1.53 eV, respectively) [40]. Similarly, increasing the deposition substrate temperature from 300 to 450 °C was found to lead to a gradual decrease of the E_g of CZTS films, from 1.98 to 1.53 eV [15]. On the other hand, at higher annealing temperatures (i.e., 400 °C and 500 °C), the E_g of our PLD-CZTS films slightly increased to around 1.63 eV. This slight increase of E_g of our PLD-CZTS films can be hardly associated with compositional changes, as EDX have shown similar compositions for all the films regardless of T_a . However, the presence of very small secondary phase domains and/or amorphous nanodomains in the CZTS films can affect their E_g .

In fact, the rather broad and less intense (112), (220) and (312) XRD peaks of the CZTS films deposited/annealed at lower temperatures (RT–300 °C) may be due to the presence of some amorphous phase, which would lower the value of their optical band gap [41]. At higher annealing temperatures ($T_a = 400$ –500 °C), Raman scattering exhibits weaker peaks of binary sulfides at 349 cm^{-1} . The reported bandgap value of these phases are much higher than the kesterite CZTS (1.2–1.8 eV for Cu_{2-x}S [41,42], 3.4–3.8 eV for ZnS [43–45], and ~ 2.2 eV for SnS_2 [46,47]). Therefore, the presence, at higher T_a , of such secondary phases even in tiny amounts would explain the observed slight increase in the overall E_g value of the CZTS films. Nevertheless, in overall, the bandgap values of our CZTS films fall in the 1.58–1.73 eV range, which makes them very comparable to most of the values reported in literature (in the 1.5–1.8 eV) [15,25,27,31,40,48,49].

To gain more insights on the observed E_g variation as a function of different T_a values, XPS was used to investigate the bonding states of the elemental constituents of CZTS films, along with the

characterization of their valence electronic band structure. Fig. 5 represents the high-resolution core level spectral regions of (a) S 2p, (b) Sn 3d, (c) Cu 2p, and (d) Zn 2p acquired from the various CZTS films, as a function of T_a . All the core level spectra were deconvoluted into individual components using symmetric Gaussian-Lorentzian sum function after a Shirley background subtraction. The XPS survey spectra (not shown) confirmed the presence of Cu, Zn, Sn, S peaks, along with the adventitious surface carbon and oxygen contamination. XPS core level spectra were acquired on all the samples after preliminary ion etching in order to remove the surface carbon contamination. The Cu 2p core level spectrum consists of Cu 2p_{3/2} and Cu 2p_{1/2} contributions centered at binding energies (BE) of 932.6 eV and 952.4 eV, respectively, with a peak splitting of 19.8 eV, indicative of the presence of Cu as Cu (I) state. The absence of well-known shake-up satellite found in Cu 2p indicates the absence of Cu²⁺ states. The Zn 2p spectrum shows two peaks located at BE of 1021.9 eV (Zn 2p_{3/2}) and 1044.9 eV (Zn 2p_{1/2}). The peak separation of 23 eV between Zn 2p_{3/2} and Zn 2p_{1/2} indicates the presence of Zn (II) states [50,51]. On the other hand, the resolved peaks at BE of 486.3 eV and 494.7 eV with a peak splitting of 8.4 eV assigned to Sn 3d_{5/2} and Sn 3d_{3/2}, indicate the formation of Sn (IV) states. The sulfur (S 2p) core level spectrum was deconvoluted into two components, S 2p_{3/2} and S 2p_{1/2} located at the respective BE of 161.7 eV and 162.8 eV with a doublet separation of 1.1 eV confirms that S is in the sulfide state S (II).

From the XPS analysis, we can thus confirm that Cu, Zn, Sn, and S are having the expected oxidation states (i.e.; Cu (I), Zn (II), Sn (IV) and S (II), respectively). One have to observe that the Sn 3d_{3/2} peak is overlapped with the Zn LMM Auger line centered at BE of 497 eV [52]. This Zn LMM line appears to be stronger in the RT-deposited films and completely vanishes for the films annealed above 300 °C. This could give a hint about the elemental loss and/or burying of Zn atoms from the surface towards bulk region. On the other hand, as we see from the Zn 2p core level region, films annealed at 400 and 500 °C clearly exhibits the significant elemental loss from the surface due to thermal annealing. This is probably due to volatilization of metallic Zn or appears as an artifact due to some elemental segregation. Fella et al. [53] reported that lowering of Zn content is probably due to evaporation because of metallic Zn having the highest vapor pressure of the metal elements (~ 22 mbar at 600 °C). Intriguingly, the “bulk” composition of the CZTS films, as measured by EDX (see Fig. 3b), was found to remain unchanged even after their post annealing. Thus, by integrating these seemingly contradictory results (from XPS and EDX which probe different depths of the film), we can conclude that the volatilization of Zn is mainly occurring at the film surface and is not accounted for by the EDX overall composition. Thus, one has to be careful for interfacial effects (when integrating such a CZTS absorber into a device), as the EDX can confirm the overall stoichiometry of the film, while its surface composition is quite different from the bulk.

The XPS analysis was also carried out at lower binding energies (in the varying 0–8 eV energy range) in order to investigate the effect of annealing temperature on the CZTS valence band electronic structure. Fig. 6 shows the stack of XPS valence band spectra and the extrapolation of valence band maximum (VBM) energy observed above the VBM of PLD-CZTS films at different T_a values in the RT – 500 °C range.

The valence band maximum energy (VBM) relative to the Fermi level (E_F) was determined by proceeding with the three following steps: (i) first, performing a Shirley baseline (dark cyan solid line in the figure below) subtraction; (ii) fitting the lower binding energy side of the VB with a linear curve, and (iii) extending the linear fitting line and intersecting it with the baseline. The VBM value is found by extrapolating the linear portion of the lower energy side of the VB to the spectral baseline. It is worth mentioning that this procedure is widely used in literature [54–57] to locate the VBM.

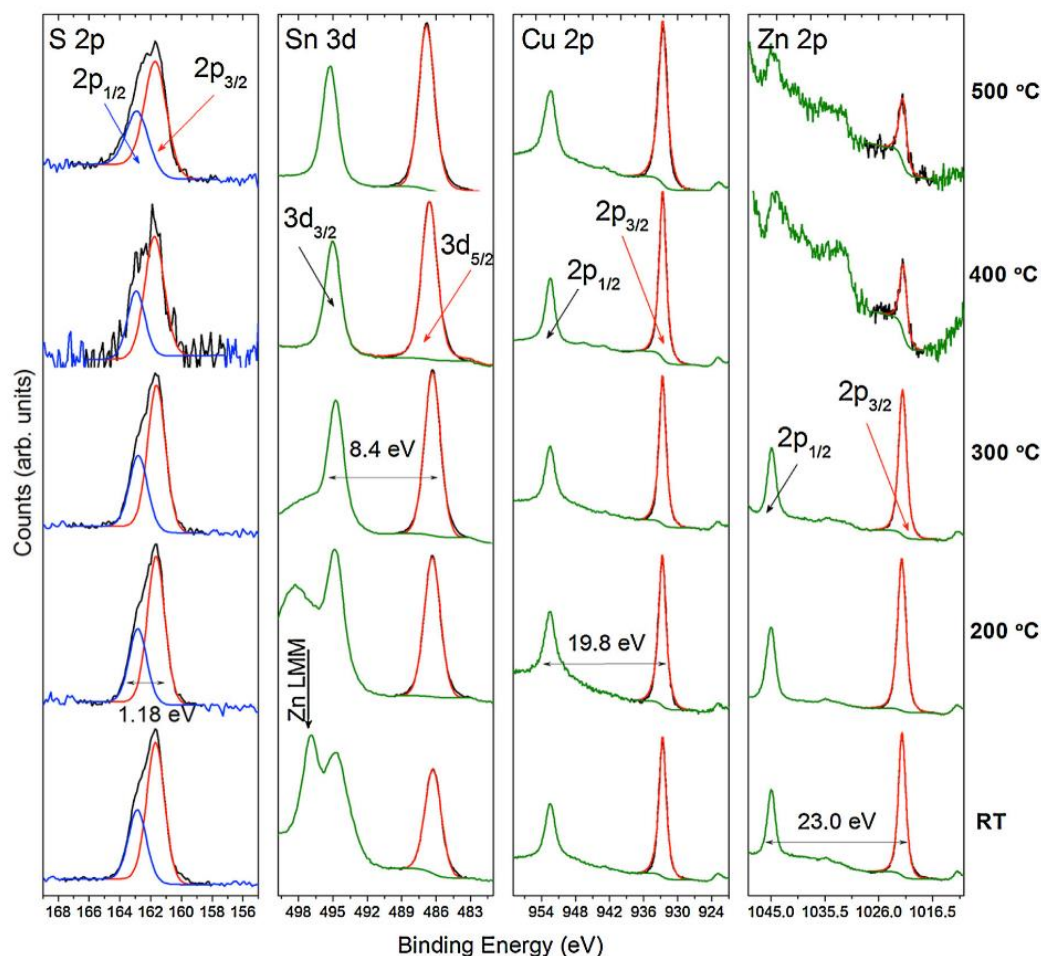


Fig. 5. High-resolution core level XPS spectra of (a) S 2p, (b) Sn 3d, (c) Cu 2p, and (d) Zn 2p of the PLD-CZTS films deposited at RT and post-annealed at different T_a values (200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C).

Within the accuracy of the linear fittings of all the VB spectra, the location of the VBM can be determined with accuracy in the ± 2 to 8%. The valence band onset for the RT deposited CZTS thin film is found to be 0.53 ± 0.04 eV. For the films annealed at 200 °C and 300 °C, the corresponding valence band maximum value relative to E_F is determined to be 0.51 ± 0.03 eV and $0.47 \text{ eV} \pm 0.03$ eV. For the films annealed at higher temperatures (i.e., 400 °C and 500 °C), significant change in the valence band maximum edge within the band gap were observed. The VBM energy value is found to be 1.10 ± 0.02 eV and 0.85 ± 0.02 eV respectively. As a matter of fact, the VBM values derived in this work are consistent with the values reported in literature for CZTS [54,55,58].

Even though there is no significant change in the VBM from RT to 300 °C (i.e., 0.5 eV) was observed, but at the higher T_a around 400–500 °C, the VBM moves away from the Fermi level by about 0.60 eV and 0.35 eV respectively. This is probably due to the presence of secondary phases such as CuS, ZnS and/or CuSnS_4 , in accordance with the XRD and Raman measurements. From the obtained VBM energy value, it is clear that the variation in the band gap of the annealed films is mainly due to the change in the valence band edge position towards the conduction band.

The work function (ϕ) of the PLD-CZTS films was also determined by carrying out ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS)

analyses. Fig. 7 shows typical UPS spectra of the PLD-CZTS films annealed at different T_a .

The work function of the films was estimated using the Fermi edge and the half height of the secondary electron cutoff by subtracting the He I energy of 21.2 eV. The secondary electron cut off region can be derived by a linear extrapolation of the edge. Therefore, a work function (ϕ) can be expressed as, $\phi(\text{eV}) = h\nu - (E_{\text{cutoff}} - E_{\text{Fermi}})$. The UPS measurements were calibrated using a gold reference sample, for which a work function value of 5.2 eV was correctly obtained in our setup. Then, the work function of as-deposited CZTS thin film was found to be 5.1 eV. Subjecting the CZTS films to thermal treatments is found to decrease their work function to 5.0, 4.5, 4.5 and 4.5 eV after their annealing at 200 °C, 300 °C, 400 °C and 500 °C, respectively. By combining the results obtained from UV-vis absorption measurements (i.e., E_g), and those derived from XPS and UPS analyses (i.e.; VBM and ϕ , respectively), we have calculated the associated ionization potential (I_p) and the electron affinity (χ) values relative to the vacuum level (E_{vac}). These were calculated using the two following expressions: $I_p = \phi + \text{VBM}$ and $\chi = I_p - E_g$. Accordingly, the I_p values were estimated to be of 5.7, 5.5, 5.0, 5.5 and 5.4 eV, while the χ values were found to be of 3.9, 3.9, 3.4, 3.9 and 3.8 eV for the respective RT, 200, 300, 400 and 500 °C annealed PLD-CZTS films. It is noteworthy that minimum ionization

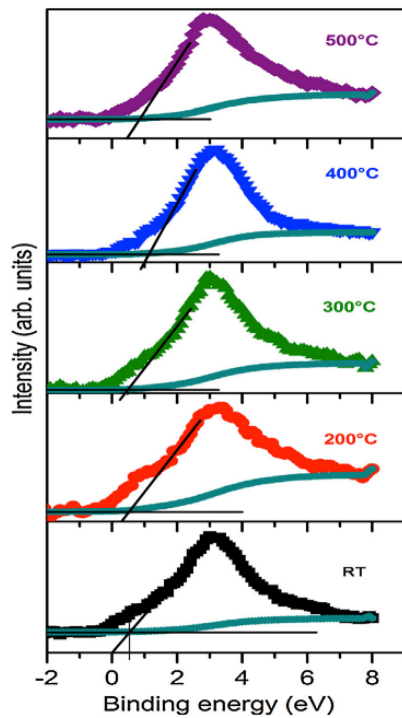


Fig. 6. Typical XPS valence band spectra of PLD-CZTS films deposited at RT and post-annealed at 200 °C, 300 °C, 400 °C and 500 °C.

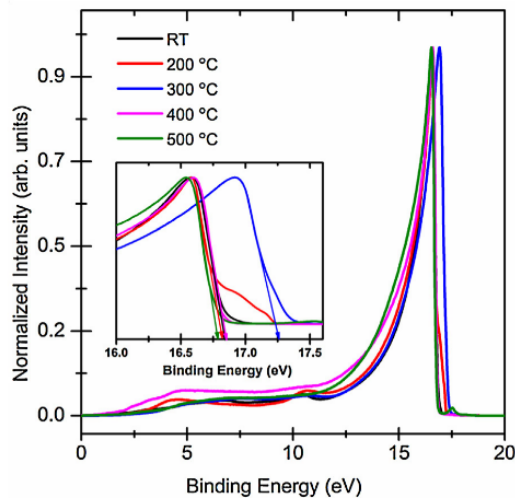


Fig. 7. Comparison of UPS spectra (inset showing detailed spectra of secondary electron cutoff region) of RT deposited CZTS on Si substrates and the films annealed at 200 °C, 300 °C, 400 °C and 500 °C.

potential (I_p) and the electron affinity (χ) values were exhibited by the PLD-CZTS films annealed at $T_a = 300$ °C.

By deriving all the relevant optoelectronic parameters (E_g , VBM , ϕ , I_p , and χ) of PLD-CZTS films from the above-presented experimental measurements, we were able to reconstruct, as accurately as possible, the energy band alignment at the interfaces using the exact location of their Fermi level of the two widely used buffer layers in CZTS based PV devices, namely CdS (with its ϕ of 4.2 eV)

[59–61] and ZnS (of which ϕ is 4.3 eV, as determined by UPS). To this end, we have chosen the PLD-CZTS films annealed at $T_a = 300$ °C, which were found to exhibit a bandgap value of 1.58 eV. Fig. 8 shows the schematics of band alignment of a CZTS/CdS and CZTS/ZnS heterojunctions after the Fermi level alignment at the interface. ZnS is an n -type semiconductor having a wide band gap of 3.5–3.9 eV [43–45]. As in the case of PLD-CZTS films, we have also experimentally determined the actual band edge positions of the ZnS buffer layer by combining XPS, UPS and UV–vis absorption measurements. The experimentally obtained values of E_g , VBM , ϕ , χ and I_p for the sputter-deposited ZnS films are 4.0 eV, 2.0 eV, 4.3 eV, 2.3 eV and 6.3 eV, respectively. Since CdS is one of the most widely studied materials as a buffer layer, its optoelectronic characteristics are available in literature. Thus, for CdS we have used E_g , ϕ , and VBM literature values of 2.4 eV [60,61], 4.2 eV [59–61], and 1.9 eV [54], respectively. Then, the associated χ and I_p values were calculated, according to the above-recalled formula, and found to be of about 3.7 eV and 6.1 eV, respectively.

The comparative energy band diagrams suggest that the CdS/CZTS interface is much favorable for photoconversion devices. Indeed, the conduction band edge of CdS is seen to be lower than that of CZTS (cliff-like with conduction band offset, $\Delta CBO = -0.5$ eV), while the valence band edge of CZTS is much higher than that of CdS buffer layer. Thus, following photons absorption, the generated electron-hole pairs at the interface can be easily separated and are energetically favored to flow through the heterojunction. On the other hand, for the ZnS/CZTS interface, the conduction band minimum (CBM) edge of ZnS buffer is much higher than that of CZTS exhibiting thereby a spike-like conduction band offset (ΔCBO) of ~ 0.89 eV and a valence band offset, ΔVBO of ~ 1.53 eV. In fact, to the best of our knowledge, very few papers were reported on the theoretical study of the band alignments of different buffer layers with CZTS. Dong et al. [62] investigated the band offsets at CZTS/CdS interfaces using the first principle calculations based on hybrid functional method and thus the calculated CBO value is found to be 0.05 eV. Nagoya et al. [63] performed first principles calculations of interfaces between CZTS/CdS using PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof exchange correlation functional) and HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof hybrid functional) method and found the conduction band offset between CZTS and CdS to be of ~ 0.2 eV. From an experimental point of view, Yan et al. [55] and Santoni et al. [54] have found the CBO of CZTS/CdS heterojunction to be of $CBO_{xps} = -0.24$ eV and -0.34 eV, respectively, with a “cliff-like” behavior, similar to our conclusions. On the other hand, not much work has been reported on the CZTS/ZnS heterojunction. In the case of CZTS/ZnS heterojunctions, even if there is not much papers reported so far, the theoretical work of Nagoya et al. [63] have predicted a large CB offset of about 1.3 eV with a “spike-like behavior”. However, a too large spike-like CBO may lead to a barrier that block photo-generated electrons in the absorber from crossing the p - n heterojunction. Our present experimentally derived values confirm the “spike-like” behavior with a slightly lesser CBO of 0.9 eV. The electron injection from the CZTS layer to ZnS buffer layer can be enhanced by further lowering the energy level positions of ZnS either by reducing the bandgap of ZnS or by widening the band gap of CZTS absorber layer.

4. Conclusion

In summary, we have achieved a systematic study on the structural and optoelectronic properties of CZTS thin films grown by means of the pulsed laser deposition technique at room temperature and subjected to different annealing temperatures. The XRD and Raman techniques confirmed that PLD-CZTS films crystallize in the kesterite structure (with a strong (112) preferential orien-

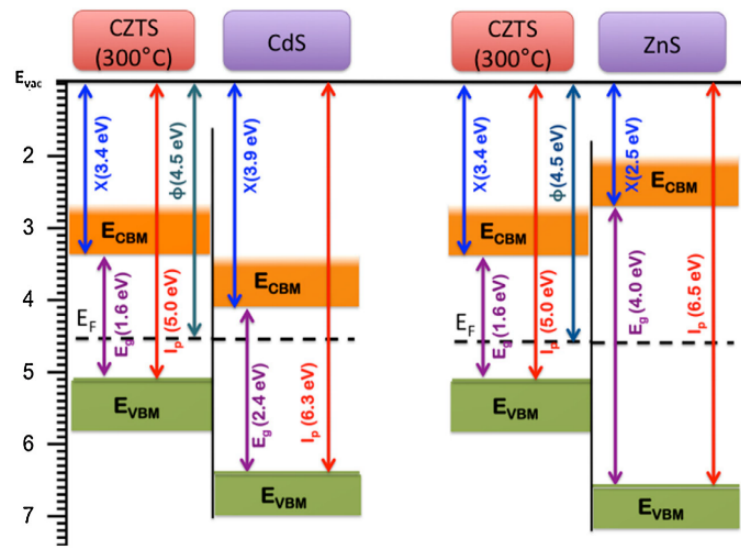


Fig. 8. Schematic representation of band alignment of a CZTS/CdS and CZTS/ZnS heterojunctions. The PLD-CZTS films used here are those annealed at 300 °C with a bandgap of 1.58 eV.

tation). Their overall bulk composition, as determined from EDX, was also found to be nearly stoichiometric irrespective to T_a . However, for $T_a \geq 400$ °C, their shallow surface composition was found to be poor in Zn as a result of its volatilization, as revealed by XPS analyses. Annealing the PLD-CZTS films up to 300 °C was found to improve their crystallinity without affecting their surface Zn loss while it just perfectly narrows the bandgap to the lowest value of 1.58 eV. This bandgap narrowing is thought to be due to the apparent upshift of the surface position of VBM edge towards the Fermi level, as pointed out from our XPS/UPS analyses. By experimentally determining all the relevant optoelectronic parameters of PLD-CZTS, CdS and ZnS films, we were able to rebuild, the most accurately possible, their energy band structure and compare their band alignments for both CZTS/CdS and CZTS/ZnS heterojunctions. This has led to point out the CZTS/CdS heterojunction as the most energetically favorable one for the integration of the PLD-CZTS absorber in PV based devices. The optoelectronic parameters (E_g , E_{VBM} , ϕ , I_p , and χ) experimentally determined in this work are essential for a better understanding and design of CZTS based optoelectronic devices.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support from (i) NSERC (the Natural Science and Engineering Research Council of Canada), (ii) the FRQNT (Le Fonds de Recherche du Québec-Nature et Technologies) through its strategic Network "Plasma-Québec", and (iii) the MESRSFC (Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche Scientifique et de la Formation des Cadres of Morocco) and the CNRST (Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique of Morocco).

References

- [1] M. Gloeckler, I. Sankin, Z. Zhao, CdTe solar cells at the threshold to 20% efficiency, *IEEE J. Photovoltaics* 3 (2013) 1389–1393.
- [2] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann, M. Powalla, Compositional investigation of potassium doped Cu(In, Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 20.8%, *Phys. Status Solidi RRL* 8 (2014) 219–222.
- [3] A.G. Martin, Consolidation of thin-film photovoltaic technology: the coming decade of opportunity, *Prog. Photovoltaics* 14 (2006) 383–392.
- [4] J.J. Scragg, P.J. Dale, L.M. Peter, G. Zoppi, I. Forbes, New routes to sustainable photovoltaics: evaluation of Cu₂ZnSnS₄ as an alternative absorber material, *Phys. Status Solidi B* 245 (2008) 1772–1778.
- [5] K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, H. Uchiki, Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells prepared by non-vacuum processing, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 583–587.
- [6] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, S. Miyajima, Development of thin film solar cell based on Cu₂ZnSnS₄ thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 65 (2001) 141–148.
- [7] Y.B. Kishore Kumar, G. Suresh Babu, P. Uday Bhaskar, V. Sundara Raja, Preparation and characterization of spray-deposited Cu₂ZnSnS₄ thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 1230–1237.
- [8] W. Shockley, Problems related to p-n junctions in silicon, *Solid State Electron.* 2 (1961) 35–67.
- [9] 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 Cu₂ZnSnS₄ absorber, *Prog. Photovoltaics* 21 (2013) 72–76.
- [10] B.T. Jheng, K.M. Huang, S.F. Chen, M.C. Wu, Effects of substrate temperature on the Cu₂ZnSnS₄ films deposited by radio-frequency sputtering with single target, *Thin Solid Films* 564 (2014) 345–350.
- [11] A. Cazzaniga, A. Crovetto, R.B. Ertltinger, J. Schou, O. Hansen, N. Pryds, J. Schou, ZnS top layer for enhancement of the crystallinity of CZTS absorber during the annealing, *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 42nd IEEE (2015) 1–4.
- [12] A. Crovetto, A. Cazzaniga, R.B. Ertltinger, J. Schou, O. Hansen, Optical properties and surface characterization of pulsed laser-deposited Cu₂ZnSnS₄ by spectroscopic ellipsometry, *Thin Solid Films* 582 (2015) 203–207.
- [13] Y. Watanabe, H. Miura, Y.G. Shim, K. Wakita, Cu₂ZnSnS₄ thin film deposited by pulse laser deposition, *Phys. Status Solidi C* 12 (2015) 733–736.
- [14] N.S.C. Sulaiman, C.H. Nee, S.L. Yap, Y.S. Lee, T.Y. Tou, S.S. Yap, The growth of nanostructured Cu₂ZnSnS₄ films by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.* 354 (2015) 42–47.
- [15] L. Sun, J. He, H. Kong, F. Yue, P. Yang, J. Chu, Structure, composition and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by pulsed laser deposition method, *Sol. Energy. Mat. Sol. Cells* 95 (2011) 2907–2913.
- [16] M.R. Byeon, E.H. Chung, J.P. Kim, T.E. Hong, J.S. Jin, E.D. Jeong, J.S. Bae, Y.D. Kim, S. Park, W.T. Oh, et al. The effects for the deposition temperature on the structural, compositional and optical properties of pulsed laser ablated Cu₂ZnSnS₄ thin films grown on soda lime glass substrates, *Thin Solid Films* 546 (2013) 387–392.
- [17] H. He, M. Xiao, Q. Zhong, Y.C. Fu, X.M. Shen, J.M. Zeng, Influence of laser pulse energy on the microstructure and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ films by one-step pulsed laser deposition, *Ceram. Int.* 40 (2014) 13263–13267.
- [18] G.D. Surgina, A.V. Zenkevich, I.P. Sipaylo, V.N. Nevolin, W. Drube, P.E. Teterin, M.N. Minnekaev, Reactive pulsed laser deposition of Cu₂ZnSnS₄ thin films in H₂S, *Thin Solid Films* 535 (2013) 44–47.
- [19] O.V. Galán, M. Courel, M.E. Rodriguez, D.J. Olarte, M.A. Frutis, E. Saucedo, Electrical properties of sprayed Cu₂ZnSnS₄ thin films and its relation with secondary phase formation and solar cell performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 132 (2015) 557–562.
- [20] T.S. Tlemcani, F.C. El Moursli, M. Taibi, F. Hajji, E.B. Benamar, S. Colis, G. Schmerber, D. Muller, A. Slaoui, A. Dinia, M. Abd-Lefdil, One step

- electrodeposited CZTS thin films: preparation and characterization, IEEE J. Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC) (2014) 89–93.
- [21] 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) 1–5, 1301465.
 - [22] Press release dated 22nd September 2014, Accessed on 24th November 2014, (<http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/zsw-sets-217-thin-film-efficiency%20record.100016505/#axzz31AXN9AU1>).
 - [23] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei, Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 021902–021903.
 - [24] L. Sun, J. He, Y. Chen, F. Yue, P. Yang, J. Chu, Comparative study on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by sputtering and pulsed laser deposition from a single quaternary sulfide target, *J. Cryst. Growth* 361 (2012) 147–151.
 - [25] K. Sekiguchi, K. Tanaka, K. Moriya, H. Uchiki, Epitaxial growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by pulsed laser deposition, *Phys. Status Solidi C* 3 (2006) 2618–2621.
 - [26] K. Moriya, K. Tanaka, H. Uchiki, Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cell prepared by pulsed laser deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) 5780–5781.
 - [27] A.V. Moholkar, S.S. Shinde, G.L. Agawane, S.H. Jo, K.Y. Rajpure, P.S. Patil, C.H. Bhosale, J.H. Kim, Studies of compositional dependent CZTS thin film solar cells by pulsed laser deposition technique: an attempt to improve the efficiency, *J. Alloys Comp.* 544 (2012) 145–151.
 - [28] W.M.H. Oo, J.L. Johnson, A. Bhatia, E.A. Lund, M.M. Nowell, M.A. Scarpulla, Grain size and texture of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films synthesized by cosputtering binary sulphides and annealing: effects of processing conditions and sodium, *J. Electron Mater.* 40 (2011) 2214–2221.
 - [29] B.S. Pawar, S.M. Pawar, K.V. Gurav, S.W. Shin, J.Y. Lee, S.S. Kolekar, J.H. Kim, Effect of annealing temperature atmosphere on the properties of electrochemically deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films, *ISRN Renew. Energy* 2011 (2011) 1–5, ID 934575.
 - [30] S.A. Nadi, P. Chelvanathan, Z. Zakaria, M.M. Alam, Z.A. Allothman, K. Sopian, N. Amin, Postdeposition annealing effect on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown at different substrate temperature, *Int. J. Photoenergy* 2014 (2014) 1–7, ID 589027.
 - [31] A.V. Moholkar, S.S. Shinde, A.R. Babar, K.U. Sim, H.K. Lee, K.Y. Rajpure, P.S. Patil, C.H. Bhosale, J.H. Kim, Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown by PLD: solar cells, *J. Alloys Comp.* 509 (2011) 7439–7446.
 - [32] A.V. Moholkar, S.S. Shinde, A.R. Babar, K.U. Sim, Y.B. Kwon, K.Y. Rajpure, P.S. Patil, C.H. Bhosale, J.H. Kim, Development of CZTS thin films solar cells by pulsed laser deposition: influence of pulse repetition rate, *Sol. Energy* 85 (2011) 1354–1363.
 - [33] X. Fontané, L.C. Barrio, V.I. Roca, E. Saucedo, A.P. Rodriguez, J.R. Morante, D.M. Berg, P.J. Dale, S. Siebentritt, In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ layers for solar cell applications, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011), 181905–3.
 - [34] J. Tao, J. Liu, J. He, K. Zhang, J. Jiang, L. Sun, P. Yang, J. Chu, Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by the sulfurization of co-electrodeposited Cu-Zn-Sn-S precursor layers for solar cell applications, *RSC Adv.* 4 (2014) 23977–23984.
 - [35] Y. Lin, S.G. Ikeda, W. Septina, Y. Kawasaki, T. Harada, M. Matsumura, Mechanistic aspects of preheating effects of electrodeposited metallic precursors on structural and photovoltaic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 120 (2014) 218–225.
 - [36] J. Tao, K. Zhang, C. Zhang, L. Chen, H. Cao, J. Liu, J. Jiang, L. Sun, P. Yang, J. Chu, A sputtered CdS buffer layer for co-electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with 6.6% efficiency, *Chem. Commun.* 51 (2015) 10337–10340.
 - [37] S.M. Camara, L. Wang, X. Zhang, Easy hydrothermal preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) nanoparticles for solar cell application, *Nanotechnology* 24 (2013) 1–9, 495401.
 - [38] B. Zhou, D. Xia, Y. Wang, Phase-selective synthesis and formation mechanism of CZTS nanocrystals, *RSC Adv.* 5 (2015) 70117–70126.
 - [39] T. Ericson, J.J. Scragg, T. Kubart, T. Törndahl, C.P. Björkman, Annealing behavior of reactively sputtered precursor films for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells, *Thin Solid Films* 535 (2013) 22–26.
 - [40] S.A. Vanalakar, S.W. Shin, G.L. Agawane, M.P. Suryawanshi, K.V. Gurav, P.S. Patil, J.H. Kim, Effect of post-annealing atmosphere on the grain-size and surface morphological properties of pulsed laser deposited CZTS thin films, *Ceram. Int.* 40 (2014) 15097–15103.
 - [41] M.Z. Ansari, N. Khare, Structural and optical properties of CZTS thin films deposited by ultrasonically assisted chemical vapour deposition, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 1–6, 185101.
 - [42] S. Li, H.Z. Wang, W.W. Xu, H.L. Si, X.J. Tao, S. Lou, Z. Du, L.S. Li, Synthesis and assembly of monodisperse spherical Cu_2S nanocrystals, *J. Colloid Interf. Sci.* 330 (2009) 483–487.
 - [43] S. Cheng, W. Fu, H. Yang, L. Zhang, J. Ma, H. Zhao, M. Sun, L. Yang, Photoelectrochemical performance of multiple semiconductors ($\text{CdS}/\text{CdSe}/\text{ZnS}$) cosensitized TiO_2 photoelectrodes, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 2615–2621.
 - [44] N.A. Molland, Z. Ghadyani, E.A. Karhu, S. Poggio, M. Nematollahi, M. Kildemo, T.W. Reenaas, J.J. BelBruno, U.J. Gibson, Band-edge modification and mid-infrared absorption of co-deposited $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ thin films, *Opt. Mater. Express* 5 (2015) 1613–1620.
 - [45] H.C. Ong, R.P.H. Chang, Optical constants of wurtzite ZnS thin films determined by spectroscopic ellipsometry, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3612–3614.
 - [46] L.A. Burton, D. Colombara, R.D. Abellon, F.C. Grozema, L.M. Peter, T.J. Savenije, G. Dennier, A. Walsh, Synthesis characterization, and electronic structure of single-crystal SnS , Sn_2S_3 , and SnS_2 , *Chem. Mater.* 25 (2013) 4908–4916.
 - [47] A. Sanchez-Juarez, A. Ortiz, Effects of precursor concentration on the optical and electrical properties of Sn_xS_y thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition, *Semicond. Sci. Technol.* 17 (2002) 931–937.
 - [48] S.M. Pawar, A.V. Moholkar, I.K. Kim, S.W. Shin, J.H. Moon, J.I. Rhee, J.H. Kim, Effect of laser incident energy on the structural, morphological and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 565–569.
 - [49] K. Moriya, K. Tanaka, H. Uchiki, Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cell prepared by pulsed laser deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) 5780–5781.
 - [50] S.W. Shin, S.M. Pawar, C.Y. Park, J.H. Yun, J.H. Moon, J.H. Kim, J.Y. Lee, Studies on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) absorber layer using different stacking orders in precursor thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2012) 3202–3206.
 - [51] S. Das, R.M. Krishna, S. Ma, K.C. Mandal, Single phase polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ grown by vertical gradient freeze technique, *J. Cryst. Growth* 381 (2013) 148–152.
 - [52] D.G. Miao, S.X. Jiang, S.M. Shang, Z.M. Chen, J. Liu, Infrared reflective property of AZO films prepared by magnetron sputtering, *Mater. Technol.* 29 (2014) 321–325.
 - [53] C.M. Fella, A.R. Uhl, Y.E. Romanyuk, A.N. Tiwari, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ absorbers processed from solution deposited metal salt precursors under different selenization conditions, *Phys. Status Solidi A* 209 (2012) 1043–1048.
 - [54] A. Santoni, F. Biccari, C. Malerba, M. Valentini, R. Chierchia, A. Mittiga, Valence band offset at the $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ interface probed by X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 1–5, 175101.
 - [55] C. Yan, F. Liu, N. Song, B.K. Ng, J.A. Stride, A. Tadich, X. Hao, Band alignments of different buffer layers ($\text{CdS}/\text{Zn}(\text{O},\text{S})$, and In_2S_3) on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 173901.
 - [56] L. Larina, D. Shin, J.H. Kim, B.T. Ahn, Aalignment of energy levels at the $\text{ZnS}/\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ interface, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3487–3493.
 - [57] F. Jiang, C. Ozaki, Gunawan, T. Harada, Z. Tang, T. Minemoto, Y. Nose, S. Ikeda, Effect of indium doping on surface optoelectrical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photoabsorber and interfacial/photovoltaic performance of cadmium free $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ heterojunction thin film solar cell, *Chem. Mater.* 28 (2016) 3283–3291.
 - [58] G. Yang, Y.F. Li, B. Yao, Z.H. Ding, R. Deng, J.M. Qin, F. Fang, X. Fang, Z.P. Wei, L. Liu, Band alignments at interface of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{ZnO}$ heterojunction: an X-ray photoelectron spectroscopy and first-principles study, *J. Alloys Comp.* 628 (2015) 293–297.
 - [59] L. Li, P. Wu, X. Fang, T. Zhai, L. Dai, M. Liao, Y. Koide, H. Wang, Y. Bando, D. Golberg, Single-crystalline CdS nanobelts for excellent field-emitters and ultrahigh quantum efficiency photodetectors, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3161–3165.
 - [60] X. Qian, H. Liu, Y. Guo, S. Zhu, Y. Song, Y. Li, Field emission properties and fabrication of CdS nanotube arrays, *Nanoscale Res. Lett.* 4 (2009) 955–961.
 - [61] S.S. Warule, N.S. Chaudhari, R.T. Shisode, K.V. Desa, B.B. Kale, M.A. More, Decoration of CdS nanoparticles on 3D self-assembled ZnO nanorods: a single-step process with enhanced field emission behavior, *Cryst. Eng. Commun.* 17 (2015) 140–148.
 - [62] 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 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS}/\text{ZnO}$ heterojunctions, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 1–6, 075304.
 - [63] A. Nagoya, R. Asahi, G. Kresse, First principles study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and the related band offsets for photovoltaic applications, *J. Phys.: Condens. Matter* 23 (2011) 1–6, 404203.

III.2 ARTICLE 2: Pulsed Laser Deposition Of CZTS Thin Films, Their Thermal Annealing And Integration Into n-Si/CZTS Photovoltaic Devices

Dépôt de films minces de CZTS par ablation laser pulsée, recuit thermique et intégration en dispositifs photovoltaïques de type n-Si/p-CZTS

IEEE 2017 (International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC))

DOI: 10.1109/IRSEC.2016.7983988

Cet article constitue une suite à la publication précédente où on a intégré les films de CZTS, déposés par ALP, dans des dispositifs photovoltaïques d'architecture relativement simple de type Al/n-Si/p-CZTS/Al. Ces cellules solaires ont montré une puissance de conversion (PCE) modeste de 1,1 %.

Pulsed Laser Deposition Of CZTS Thin Films, Their Thermal Annealing And Integration Into n-Si/CZTS Photovoltaic Devices

Zakaria Oulad Elhmaidi,^{1,2} Rajesh Pandiyan,¹ Mohammed Abd-Lefdil,² and My Ali El Khakani^{1,*}

¹National Institute of Scientific Research, Energy, Materials and Telecommunications Research Center, 1650 Boulevard Lionel-Boulet, Varennes, QC, Canada, J3X 1S2

²Materials Physics Laboratory, Department of Physics, University Mohammed V, P.B. 1014, Rabat, Morocco

*Email address: elkhakani@emt.inrs.ca

Abstract—The pulsed laser deposition (PLD) technique is used for the room-temperature (RT) deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) films. The PLD-CZTS films were subjected to post-annealing at different temperature ranging from 300-500°C in argon atmosphere. The X-ray diffraction and Raman analyses confirmed that the films crystallize in the kesterite structure regardless of their annealing temperature (T_a), but their crystallite size is found to increase with T_a and reaches its maximum value of 37 nm for $T_a=400^\circ\text{C}$. The corresponding optical bandgap value of the PLD-CZTS films post-annealed at 400°C was found to be 1.6 eV. These PLD-CZTS films were directly integrated into Al/n-Si/PLD-CZTS/Al heterojunction PV devices without resorting to any surface treatment and/or post-sulfurization process. Under standard AM1.5 solar illumination, the Al/n-Si/PLD-CZTS/Al PV devices were found to yield a power conversion efficiency (η) of 1.1%, with a V_{oc} of 0.140 V, a J_{sc} of 26 mA/cm² and a fill factor of 31%. Even if the obtained η value is still modest, it underlines nonetheless the promising potential of PLD-CZTS films as an effective absorber layer in Si-based heterojunction solar cells.

Keywords- PLD; CZTS Thin Films; Bandgap; Heterojunction; Conversion Efficiency

I. INTRODUCTION

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) kesterite semiconductor is an interesting compound for replacing Cu (In,Ga)(S,Se)₂ due to its earth abundant and environmentally friendly elements in thin film photovoltaic devices. In recent years, several promising thin-film absorbers have been investigated, such as, CIGS, CIGSe, CZTSe, CdTe for semiconducting thin film solar cells. Since all the above-mentioned materials comprised of toxic and expensive elements (such as Se, Cd, In, Ga), the quaternary CZTS (p-type) is an attractive material for applications in photovoltaics owing to low cost, material abundance and non-toxicity. A very high optical absorption coefficient of 10^4 cm^{-1} in the visible region and optimal direct band gap of 1.5 eV makes this semiconductor very suitable for absorber layer in thin film solar cells [1,2].

Thin-film $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells (obtained through electrodeposition process) were recently shown to yield an overall power conversion efficiency (PCE) of 7.3% [3]. This PCE has been even improved through a performing

selenisation process (using a highly toxic and reactive hydrazine solution) to obtain $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ films, which yielded the highest-to-date PCE value of 12.6% [4]. So far, the highest PCE values have been achieved by CZTS films synthesized through solution processing routes. Despite these high PCE values obtained with standard device architectures (e.g.; Ni-Al/ITO/i-ZnO/CdS/CZTS/Mo/glass), there are many drawbacks that are worth mentioning, namely: 1) the formation of undesirable MoS_2 schottky barrier layer near to back contact due to the instability of Mo/CZTS(e) interface during sulfurization process [5]. This affects the hole transport from the absorber to the Mo back contact and can potentially reduce the fill factor [6-7]; 2) the need to perform sulfurization at high annealing temperatures ($\geq 550^\circ\text{C}$) leads to the detrimental decomposition of CZTS and formation of undesirable ZnS, Cu_2S , Cu_2SnS_3 , SnS secondary phases [8]; and 3) the necessity to use highly hazardous KCN-etching step prior to buffer layer deposition in order to remove the Cu-rich phases at the surface has rises also serious hazard and environmental concerns.

To circumvent the above-mentioned issues while still assessing the photoconversion capacity of pulsed laser deposited CZTS films, we report on the pulsed laser deposition (PLD) of CZTS films, the optimization of their structural and optoelectronic properties and their straightforward integration into photovoltaic (PV) devices based on PLD-CZTS/n-Si heterojunction. In fact there are few studies, which describe the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ on Si substrates. The main techniques used are based on two-stage including: the preparation of the precursor and sulfurization step. In the case of vacuum process, the Zn/Sn/Cu initial metallic precursor stacking order was deposited by magnetron sputtering followed by sulfurization at different temperatures. These sputtered CZTS films were deposited onto n-Si substrates and sulfurized at different temperatures. Thus, an efficiency of 0.12% was achieved for the sputtered CZTS/n-Si heterojunction sulfurized at 500°C, whereas the films sulfurized at 450°C and 550°C showed much lower efficiencies of 0.06 % and 0.01%, respectively [9]. In the case of chemical synthesis, a precursor of CZTS was prepared by sol-gel process and deposited onto n-Si by spin coating followed by several heat treatments to evaporate solvent and to obtain the crystalline CZTS phase [10,11]. Even if this approach still uses many processing steps and involves

hazardous chemical, the obtained PCE is still lower with the highest conversion efficiency of 0.124%.

Here, the PLD approach is proposed for the direct deposition of the CZTS films, at room temperature, without resorting to any chemical post treatment. Moreover, PLD offers the advantage of a congruent transfer of stoichiometry from the target to the films in the case of multi-element materials such as CZTS [12], BiSbTe [13], and LSGMO [14]. The PLD approach use here involves the laser ablation, under high vacuum, of a CZTS target, creating thus a plasma ablation plume of which expansion transfers the ablated species to the growing film onto a facing Si substrate. The as-deposited PLD-CZTS films were annealed under Ar atmosphere at temperatures in the 300-500 °C range. This post-annealing treatment permitted the optimization of the structural and optoelectronic properties of the CZTS at the optimum annealing temperature of 400 °C. The optimized PLD-CZTS films were straightforwardly integrated into Al/n-Si/CZTS/Al heterojunction PV devices by simply depositing Al bottom and front contacts, and their PV behavior systematically characterized. To the best of our knowledge, these are the first p-CZTS/n-Si PV devices reported to date where the p-CZTS layer was directly grown by PLD onto n-Si without sulfurization and/or any chemical post-treatment.

II. EXPERIMENTAL

The CZTS thin films were deposited on Si substrates by means of the UV laser ablation method. The used CZTS target is commercially available from Kurt J. Lesker. It is a 2" diam. with the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ composition and 99.95 % purity. Prior to the introduction into the chamber, the Si substrates were first cleaned by standard procedure followed by etching in diluent hydrogen fluoride solution (HF) to eliminate the native oxide layer on the front surface of the Si substrates. Then, they were rinsed in deionized water and dried under nitrogen (N_2) flux. The cleaned Si substrates were placed onto substrate-holder parallel to the target. The deposition chamber was initially evacuated to 10^{-2} Torr, and further evacuated to a working pressure of $\sim 6 \times 10^{-6}$ Torr using a turbo-pump. The KrF excimer laser beam ($\lambda = 248$ nm; pulse duration = 14 ns; repetition rate = 20 Hz, pulse energy = 120 mJ) was focused onto a rotating target and the depositions were carried out at room temperature (25°C) under vacuum. Prior to the deposition, the target surface was cleaned under vacuum for 10 min while shielding the substrates with a shutter. The as-deposited CZTS films were annealed in a tube furnace in Argon atmosphere for 1h at annealing temperature (T_a) of 300-500°C. Regarding the fabrication of the n-Si/CZTS heterojunction PV device, firstly Aluminum (Al) metal contact was sputter-deposited on the etched back of an n-Si substrate. Secondly, The PLD-CZTS films were deposited onto the n-Si substrates. Finally, the Al front contacts were sputter-deposited via a mask onto the PLD-CZTS. To activate the junction between the PLD CZTS and n-type silicon and also to improve the quality of the Al back and front contacts, the Al/n-Si/p-CZTS/Al device was then subjected to rapid thermal annealing (RTA) in Argon atmosphere for 3 min at 450°C.

The crystalline structure of the CZTS films was examined using an *X'Pert Pro* X-ray diffractometer employing a $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$) radiation. Raman spectra were measured by a Renishaw Raman spectrometer using an Argon-ion laser of wavelength 514.5 nm at fixed power of 4.9 mW. The surface morphology of CZTS films was examined by using field emission scanning electron microscopy (Jeol JEM 5410). Optical transmittance and their corresponding band gap energy of the films were studied using UV visible Perkin Elmer Lambda-1050-spectrophotometer (in the wavelength range of 400-1200 nm). XPS studies were performed with the ESCALAB 220iXL spectrophotometer (Thermo VG Scientific Ltd., UK), equipped with $\text{AlK}\alpha$ twin anode X-ray source (exciting photon energy 1486.6 eV). The XPS spectra were fitted using a peak-fitting program (CASAXPS) by adopting Gaussian-Lorentzian peak shapes. Finally, the current-voltage (*I-V*) characteristics of the Al/n-Si/PLD-CZTS/Al devices were investigated at ambient temperature under dark and AM1.5 solar illumination. The data acquisition was performed by using an Agilent B2901A unit.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Fig .1 shows the XRD pattern of the PLD-CZTS films deposited at RT and after their subjection to post annealing treatment at different annealing temperatures (T_a). The XRD spectrum of the used CZTS target used in the PLD process is also included in the figure for comparison purposes. According to the XRD patterns, all the films display a dominant preferred orientation along the (112) direction at $2\theta = 28.45^\circ$, that matches well with the crystallographic planes of CZTS tetragonal kesterite crystal structure (JCPDS 26-0575). The preferential orientation is seen to be particularly prominent at $T_a = 400^\circ\text{C}$.

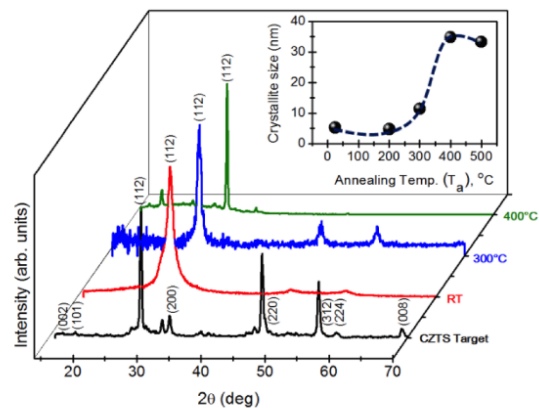


Figure 1. X-Ray Diffraction Patterns Of PLD-CZTS Thin Films Annealed At Different T_a . Inset Shows The Variation Of Crystallite Size With Respect The Annealing Temperature.

The films annealed at $T_a = 500^\circ\text{C}$ (not shown here), exhibited some additional but very weak XRD peaks that could be related to the possible beginning of the appearance of some secondary phases (such as CTS, and/or ZnS, CuS). However, those weak peaks remain hardly distinguishable from those of

CZTS phases. This suggests that $T_a = 400^\circ\text{C}$ is highly likely the highest and safest temperature at which annealing can be performed without risking the formation of secondary phases. Moreover, one can note that there is an increase in the peak intensity and narrowing in the FWHM (full width at half maximum) of the (112) peak with increasing temperature and it is likely due to increasing crystallite size of the PLD-CZTS films. By using the Scherer's formula ($\langle D \rangle = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$ where D is the average crystallite size, λ is the X-ray wavelength (1.54056 \AA), β is the FWHM in radian and θ is the Bragg's angle of the main (112) diffraction), we were able to estimate the average size of the CZTS crystallites. We thus found that the average CZTS crystallites size increases with T_a (see the inset of Fig. 1). Indeed, $\langle D \rangle$ is seen to remain unchanged around 6 nm up to $T_a = 200^\circ\text{C}$, after which it steeply increases to reach its maximum value of $\sim 35 \text{ nm}$ at $T_a = 400^\circ\text{C}$. Then it stabilizes at higher $T_a (\geq 400^\circ\text{C})$. This points up $T_a = 400^\circ\text{C}$ as an optimal annealing temperature which represents the best trade-off between the largest PLD-CZTS crystallite size at the moderate annealing temperature. This increase in the grain size with increasing T_a is highly likely due to the coalescence of small grains by grain boundary diffusion leading to form larger grains [12].

Since the XRD signature is not a sufficient proof of the exclusive presence of the sole CZTS-kesterite phase (its characteristic peaks coincide with those of some undesirable secondary phases), we have used Raman spectroscopy to confirm in a clear-cut way that the PLD-CZTS films consist exclusively of kesterite phase. Fig. 2 shows the Raman spectrum of the PLD-CZTS film annealed at 400°C . As shown in the figure, the spectrum is characterized by the presence of four main peaks located at the Raman shifts of 250, 286, 336, 367 cm^{-1} which correspond well to the main vibrational symmetry mode (B, A_2 , A_1 , and E) of CZTS kesterite phase [15-17]. Besides these modes, the broad peak around 672 cm^{-1} is related to second order of 336 cm^{-1} of CZTS. When the T_a is increased from 200°C to 400°C , the strong A_1 vibration mode becomes relatively more intense with a significant narrowing of FWHM (decrease from 14.5 to 5.1 cm^{-1}) indicating the enhancement in the crystalline quality of CZTS films. Both the Raman and XRD analysis indicate that all the PLD-CZTS films investigated in this study consist of a single-phase kesterite CZTS structure without any secondary phase in the films. On the other hand, the SEM cross-sectional observations of the PLD-CZTS films revealed that the films deposited at RT exhibited a flat and almost structureless morphology, while those annealed at $T_a \geq 400^\circ\text{C}$ were found to consist of densely packed features (as illustrated in the inset of Fig. 2 in the case of the PLD-CZTS film annealed at $T_a = 400^\circ\text{C}$). From the SEM imaging, the thickness of the PLD-CZTS films was estimated to $1.6 \pm 0.1 \mu\text{m}$, regardless of T_a .

The XPS analysis was used to investigate the chemical states of the elements of CZTS films, along with the characterization of their valence band structure. Fig. 3(a) shows typical high-resolution core level XPS spectra of PLD-CZTS thin film. Apart from a small surface carbon contamination, the Cu2p, Zn2p, Sn3d and S2p core level regions were labeled. The Cu2p doublet peak is split into 2 peaks centered at binding energies (BE) of 932.6 eV ($\text{Cu}2p_{3/2}$) and 952.4 eV ($\text{Cu}2p_{1/2}$)

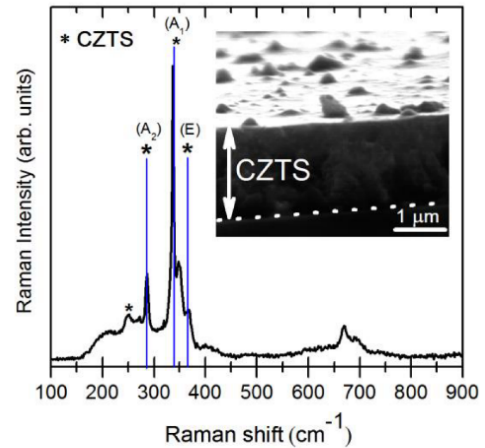


Figure 2. Typical Raman Spectrum Of PLD-CZTS Thin Film Deposited On Quartz Substrate. The Inset Shows A Cross-Section View Of The SEM Image Of PLD-CZTS.

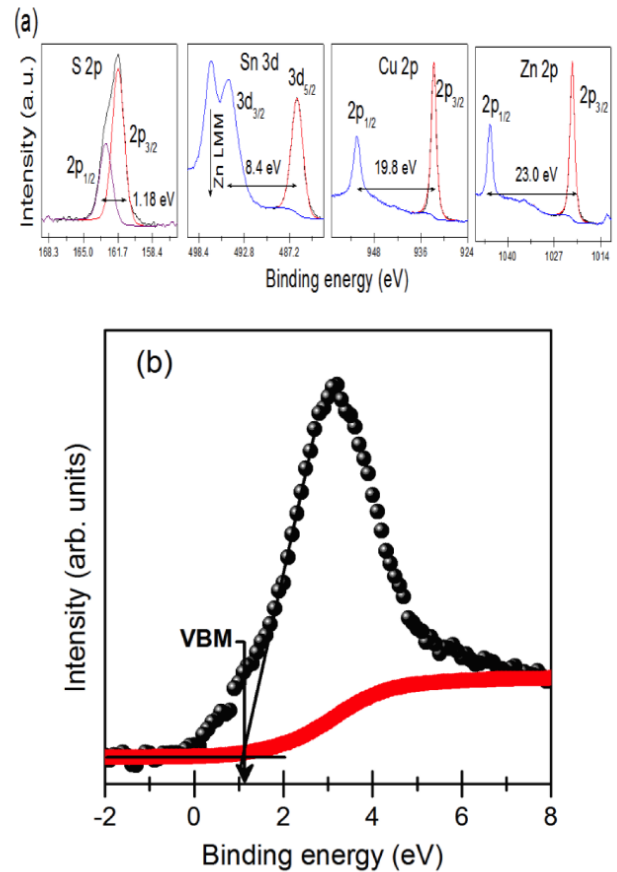


Figure 3. (a) Typical X-Ray Photoelectron Spectra Of PLD-CZTS Thin Film Deposited On Si Substrate. (B) XPS Valence Band Spectra Of CZTS Films Annealed At $T_a = 400^\circ\text{C}$

with a peak separation of 19.8 eV, suggesting that the Cu valence state is +1. The Zinc 2p peaks centered at 1021.9 eV and 1044.9 eV with a peak separation of 23.0 eV, indicates the presence of Zn with a valence of +2 [18]. The Tin 3d core level region located at 486.3 eV and 494.7 eV with a peak separation of 8.4 eV, suggests that the tin valence state is +4. The sulphur (S 2p) spectrum was deconvoluted into two peaks, S 2p_{3/2} and S 2p_{1/2} centered at the BE of 161.7 eV and 162.8 eV with a peak separation of 1.1 eV confirms that the S in the sulfide state with a valence of -2. As can be seen from core level regions, no other valence of Cu and/or Sn were detected, and it is not likely that other secondary phases coexist. These results were consistent with the above XRD and Raman analyses. The XPS analysis were also carried out at lower binding energies (from 0-8 eV) to probe the CZTS valence band (VB) structure. The VB spectra of CZTS film annealed at Ta=400°C is displayed in fig. 3(b). The binding energies are measured with respect to the Fermi energy (E_F). The VBM position (relative to E_F) for the RT deposited films is found to be 0.53 ± 0.04 eV. For the film annealed at Ta=400°C, the corresponding VBM is determined to be 1.1 ± 0.02 eV. Accessing the experimental value of this fundamental parameter is crucial for a better understanding the energy band alignment of PLD-CZTS films when associated with n-type materials to build PV junctions.

Fig. 4(a) shows the UV-Vis transmittance spectra of the PLD-CZTS film deposited at Ta=400°C in the 400-1200 nm spectral range; and the inset shows its corresponding Tauc plot. The optical transmittance of the film is around 40% in the visible region. The absorption coefficient (α) of CZTS thin films can be calculated from the following relation: $\alpha = 1/t \ln [(1-R)/T]$ where t is the film thickness, T and R are the corresponding optical transmittance and reflectance, respectively. The film exhibits a very high absorption coefficient, in the visible, of $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$, confirming thereby the direct transition nature of the material. The linear fit of $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy allows us to obtain the optical bandgap (E_g) value of all the PLD-CZTS films. The extrapolated E_g values of the CZTS films and their variation with respect to the annealing temperature are separately shown in Fig. 4(b). One can see that the optical bandgap of PLD-CZTS films decreases from 1.73 at RT to reach its lowest value of $\sim 1.6 \text{ eV}$ for Ta=300-400°C. These E_g values compare well with most of literature values [19,20]. To fabricate the PLD-CZTS based PV devices, we have chosen the films annealed at 400°C, an annealing temperature that was found to yield the highest crystallinity, dense surface morphology and optimal band gap. To this end, the PLD-CZTS/n-Si were directly integrated into functional devices by depositing bottom and top Al contacts, as illustrated in the inset of Fig. 5. Fig. 5 shows typical current density-voltage (J-V) curves for our devices, obtained under a standard AM1.5 solar illumination. An open circuit voltage (V_{oc}) of 0.140 V along with a short circuit current (J_{sc}) of 26 mA/cm² and fill factor (FF) of 31% were obtained, leading thereby to the achievement of a PCE value of 1.1%, which is among the highest η values reported so far for CZTS/n-Si heterojunction.

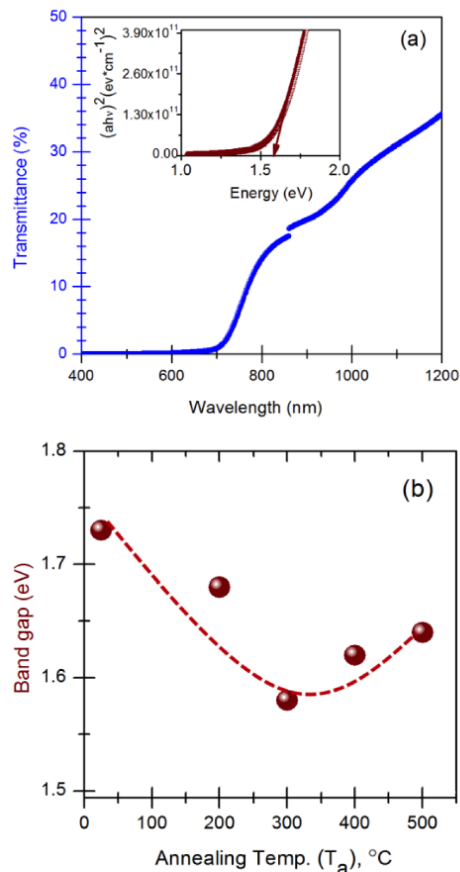


Figure 4. (a) UV-Vis Transmittance Spectra of PLD-CZTS Thin Film Annealed At Ta = 400°C, (Inset) The Tauc Plot Of CZTS Film Derived From The Transmittance Spectra (B) Variation Of The Estimated Bandgap Values At Various Annealing Temperature (Ta)..

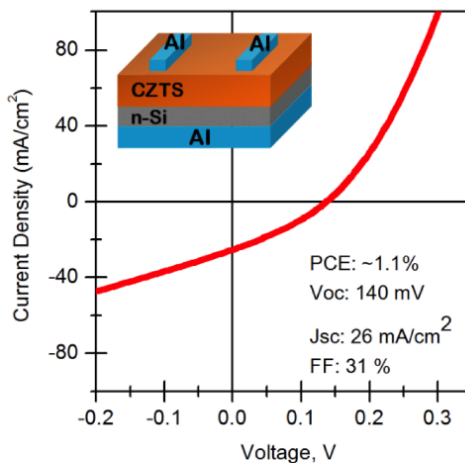


Figure 5. Typical Current Density - Voltage (J-V) Characteristics Of The n-Si/CZTS Heterojunction Device, Measured Under AM1.5 Solar Simulator (Inset) The Schematic Structure Of The n-Si/CZTS Heterojunction Solar Cell

In fact, comparable PCE (i.e.; $\eta = 1.13\%$) has been reported for devices fabricated with Mo/p-CZTS/n-Si/Al structures where the CZT films were spin-coated and then subjected to thermal annealing in thiourea for 180 min at 350°C to sulfurize them [21]. In our case, the CZTS films were directly deposited by PLD onto n-Si without any post-annealing sulfurization treatment and/or any other chemical processing. The straightforwardness and relative simplicity of the PLD approach used here make it suitable for the further optimization of PLD-CZTS based solar cells. Indeed, the PV characteristics can still be improved. For instance, a possible reason for the lower V_{oc} value can be attributed to the recombination of charge carriers processes at the interface, likely resulting from a non-optimal band alignment at p-n interface [22,23]. Also, the low FF is likely due to the high series resistance R_S and low sheet resistance R_{sh} values. In sum, even though the V_{oc} and FF are still low, the present work confirms the feasibility of PLD-CZTS based heterojunction solar cells on Si substrate.

CONCLUSION

In summary, CZTS kesterite thin films have been successfully deposited at room temperature by using pulsed Krf laser followed by post-annealing in argon ambient at temperatures ranging from 300-500°C. The effect of post annealing on the structural, optical, chemical properties of the films has been presented. With increasing the annealing temperature, the CZTS crystallite size increases without the appearance of any secondary for annealing temperatures of up to 400°C. The optimal bandgap of the deposited PLD-CZTS films annealed at 400°C was found to be 1.6 eV, which is very suitable for PV device application. Thus, by integrating these PLD-CZTS films into PV devices, we have demonstrated the ability of Al/n-Si/CZTS/Al heterojunctions to yield an interesting PCE of 1.1% without resorting to any complex chemical post-deposition treatment. These promising results pave the way for more systematic investigations for the further improvement of the PLD growth process of CZTS films and associated solar cell performance.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to acknowledge the financial support from (i) NSERC (the Natural Science and Engineering Research Council of Canada), (ii) the FRQNT (Le Fonds de Recherche du Québec-Nature et Technologies) through its strategic Network "Plasma-Québec", and (iii) the MESRSFC (Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche Scientifique et de la Formation des Cadres of Morocco) and the CNRST (Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique of Morocco).

REFERENCES

- [1] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang, and S. Guha, "The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, pp. 1421-1436, 2011.
- [2] S. Siebentritt and S. Schorr, "Kesterites a challenging material for solar cell," *Prog. Photovoltaics*, vol. 20, pp. 512-519, 2012.
- [3] Ahmed, K. B. Reuter, O. Gunawan, L. Guo, L. T. Romankiw, and H. Deligianni, "A high efficiency electrodeposited Cu_2ZnSnS_4 solar cell," *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, pp. 253-259, 2012.
- [4] Wang, Mark T. Winkler, Oki Gunawan, Tayfun Gokmen, Teodor K. Todorov, Yu Zhu, and David B. Mitzi, "Device Characteristics of CZTS_{Se} Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency," *Adv Energy Mater.*, vol. 4, pp.1301465, 2014.
- [5] O. Gunawan, T. K. Todorov, and D. B. Mitzi, "Loss mechanisms in hydrazine-processed $Cu_2ZnSn(Se,S)_4$ solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, pp. 233506, 2010.
- [6] S. Lopez-Marino, M. Placidi, A. Perez-Tomas, J. Llobet, V. I. Roca, X. Fontane, A. Fairbrother, M. Espindola-Rodriguez, D. Sylla, A. Perez Rodriguez, and E. Saucedo, "Inhibiting the absorber/Mo-back contact decomposition reaction in $Cu_2ZnSnSe_4$ solar cells: the role of a ZnO intermediate nanolayer," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 8338-8343, 2013.
- [7] F. Y. Liu, K. W. Sun, W. Li, C. Yan, H. T. Cui, L. X. Jiang, X. J. Hao, and M. A. Green, "Enhancing the Cu_2ZnSnS_4 solar cell efficiency by back contact modification: inserting a thin TiB₂ intermediate layer at Cu_2ZnSnS_4 /Mo interface," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, pp. 051105, 2014.
- [8] J. J. Scragg, T. Ericson, T. Kubart, M. Edoff, and C. Platzer-Bjorkman, "Chemical insights into the instability of Cu_2ZnSnS_4 films during annealing," *Chem. Mater.*, vol. 23, pp.4625-4633, 2011.
- [9] J. Xu, Y. Yang, Z. Cao, and Z. Xie, "Preparations of Cu_2ZnSnS_4 thin films and Cu_2ZnSnS_4 /Si heterojunctions on silicon substrates by sputtering," *Optik*, vol. 127, pp. 1567-1571, 2016.
- [10] G. Turgut, E. F. Keskenler, S. Aydin, S. Dogan, S. Duman, S. Ozelcik, B. Gurbulak, and B. Esen, "Fabrication and characterization of Al/ Cu_2ZnSnS_4 /n-Si/Al heterojunction photodiodes," *Phys. Status Solidi A*, vol. 211, pp. 580-586, 2014.
- [11] X. Sheng, L. Wang, Y. Tian, Y. Luo, L. Chang, and D. Yang, "Low-cost fabrication of Cu_2ZnSnS_4 thin films for solar cell absorber layers," *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.*, vol. 24, pp. 548-552, 2013.
- [12] A. S. Nandur, "Experimental study of pulsed laser deposited Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) thin films for photovoltaic applications," PhD thesis, State University of New York, 2015.
- [13] R. S. Makala, J. Jagannadham, B. C. Sales, and H. Wang, "Microstructure and Thermoelectric properties of p-type $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ and n-type $Bi_2Te_{2.7}Sb_{0.3}$ films deposited by pulsed laser ablation," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 691, pp. 189-194, 2002.
- [14] M. Joseph, P. Manoravi, H. Tabata, and T. Kawai, "Preparation of $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{2.875}$ thin films by pulsed-laser deposition and conductivity studies," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, pp. 997-1001, 2002.
- [15] X. Fontané, L. C. Barrio, V. I. Roca, E. Saucedo, A. P. Rodriguez, J. R. Morante, D. M. Berg, P. J. Dale, and S. Siebentritt, "In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: characterization of Cu_2ZnSnS_4 layers for solar cell applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, pp. 81905, 2011.
- [16] J. Tao, J. Liu, J. He, K. Zhang, J. Jiang, L. Sun, P. Yang, and J. Chu, "Synthesis and characterization of Cu_2ZnSnS_4 thin films by the sulfurization of co-electrodeposited Cu-Zn-Sn-S precursor layers for solar cell applications," *RSC Adv*, vol. 4, pp. 23977-23984, 2014.
- [17] Y. Lin, S. G. Ikeda, W. Septina, Y. Kawasaki, T. Harada, and M. Matsumura, "Mechanistic aspects of preheating effects of electrodeposited metallic precursors on structural and photovoltaic properties of Cu_2ZnSnS_4 thin films," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 120, pp. 218-225, 2014.
- [18] S. W. Shin, S. M. Pawar, C. Y. Park, J. H. Yun, J. H. Moon, J. H. Kim, and J. Y. Lee, "Studies on Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) absorber layer using different stacking orders in precursor thin films," *Sol. Energy. Mat. Sol. Cells*, vol. 95, pp. 3202-3206, 2012.
- [19] S. A. Vanalakar, S. W. Shin, G. L. Agawane, M. P. Suryawanshi, K. V. Gurav, P. S. Patil, and J. H. Kim, "Effect of post-annealing atmosphere on the grain-size and surface morphological properties of pulsed laser deposited CZTS thin films," *Ceram. Int.*, vol. 40, pp. 15097-15103, 2014.
- [20] A. V. Moholkar, S. S. Shinde, A. R. Babar, K. U. Sim, H. K. Lee, K. Y. Rajpure, P. S. Patil, C. H. Bhosale, and J. H. Kim, "Synthesis and characterization of Cu_2ZnSnS_4 thin films grown by PLD: solar cells," *J. Alloys comp.*, vol. 509, pp. 7439-7446, 2011.
- [21] Min-Yen Yeh, Po-Hsun Lei, Shao-Hsein Lin, and Chyi-Da Yang, "Copper-Zinc-Tin-Sulfur Thin Film Using Spin-Coating Technology," *Materials*, vol. 9, pp. 526, 2016.
- [22] C. Yan, F. Liu, N. Song, B. K. Ng, J. A. Stride, A. Tadich, and X. Hao, "Band alignments of different buffer layers (CdS , $Zn(O,S)$, and In_2S_3) on Cu_2ZnSnS_4 ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, pp. 173901, 2014.
- [23] G. Yang, Yong-Feng Li, B. Yao, Zhan-Hui Ding, R. Deng, Jie-Ming Qin, F. Fang, X. Fang, Zhi-Peng Wei, and L. Liu, "Band alignments at interface of Cu_2ZnSnS_4 /ZnO heterojunction: an X-ray photoelectron spectroscopy and first-principles study," *J. Alloys comp.*, vol. 628, pp.293-297, 2015.

III.3 ARTICLE 3: *In-situ* tuning of the zinc content of pulsed-laser-deposited CZTS films and its effect on the photoconversion efficiency of p-CZTS/n-Si heterojunction photovoltaic devices

Ajustement *in-situ* de la teneur de Zn de films de CZTS déposés par ablation laser pulsée et son effet sur l'efficacité de photoconversion de dispositifs photovoltaïques à base de l'hétérojonction p-CZTS/n-Si.

Applied Surface Science 507 (2020) 145003

DOI.org/10.1016/j.apsusc.2019.145003

En nous basant sur les travaux précédents, nous avons opté pour la synthèse de nos films de CZTS à une température du substrat de 300 °C. Cependant, il a été constaté que les films de CZTS recuits ont une composition différente des valeurs optimales citées dans la littérature ($0,75 < \frac{[Cu]}{([Zn]+[Sn])} < 0,95$ et $1,1 < \frac{[Zn]}{[Sn]} < 1,3$). En effet, nos films recuits, ont présenté des rapports de concentrations $\frac{[Cu]}{([Zn]+[Sn])} \sim 1,0-1,2$ et $\frac{[Zn]}{[Sn]} \sim 0,8-0,9$.

Pour compenser les pertes de Zn dans les films de CZTS, nous avons mis en place une méthode originale en plaçant astucieusement des bandes de Zn sur la cible de CZTS. En effet, les bandes de Zn disposées sur la cible ont été variées de 0 à 5 bandes (recouvrant ainsi une surface $R_{Zn/CZTS}$ de 0 à 40 % de la cible). Ainsi, durant le processus d'ablation, à une température de substrat égale à 300 °C, les espèces ablatées par le laser se retrouvent enrichies en Zn. Les analyses EDX réalisées sur ces films ont montré clairement l'intérêt d'ajouter ces bandes de Zn à la cible de CZTS. L'optimum est obtenu par l'ajout de trois bandes de Zn (soit $R_{Zn/CZTS} = 24$ %) où les rapports $\frac{[Cu]}{([Zn]+[Sn])}$ et $\frac{[Zn]}{[Sn]}$ obtenus étaient respectivement autour de 0,83 et 1,08. Ces valeurs sont en excellent accord les intervalles optimaux mentionnés ci-dessus. D'autre part, les résultats de la caractérisation de ces films minces (DRX, spectroscopie Raman, UV-Vis-NIR, Effet Hall et UPS) ont montré une corrélation entre la quantité de Zn ajoutée et les caractéristiques de films de CZTS (qualité cristalline, transmittance et bande interdite, résistivité électrique et nombre de porteur de charges, travail de sortie).

Les films de CZTS ainsi déposés à différentes teneurs en Zn ont été intégrés dans des cellules solaires de configuration Al/n-Si/p-CZTS/ITO. Les caractéristiques J-V, obtenues à l'obscurité et sous illumination, ont révélé l'amélioration de la performance de photoconversion des

dispositifs après l'ajout du Zn. Un rendement de conversion (PCE) optimum a été de 2,2 % est obtenu après l'ajout de trois bandes de Zn ($R_{Zn/CZTS} = 24\%$). Cependant, une incorporation excessive de Zn provoque la dégradation de ce dernier.

Par ailleurs, les mesures de travail de sortie effectuées par l'UPS ont montré une corrélation directe entre la teneur en Zn, le travail de sortie et la PCE. Un travail de sortie élevé de 4,75 eV coïncidait avec la meilleure PCE de 2,2 %, obtenue pour les films déposés à $R_{Zn/CZTS} = 24\%$. Enfin, en associant les valeurs de la bande interdite (déterminée par UV-Vis-NIR), et les valeurs de fonction de travail, l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique déterminées par XPS-UPS, nous avons pu reconstruire le diagramme de bandes d'énergie pour les hétérojonctions de CZTS/Si déposés à $R_{Zn/CZTS} = 0\%$ et $R_{Zn/CZTS} = 24\%$.



Full Length Article

In-situ tuning of the zinc content of pulsed-laser-deposited CZTS films and its effect on the photoconversion efficiency of p-CZTS/n-Si heterojunction photovoltaic devices

Z.O. Elhmaidi^{a,b,*}, R. Pandiyan^a, M. Abd-Lefdil^b, E. Saucedo^c, M.A. El Khakani^{a,*}^a Institut National de la Recherche Scientifique (INRS), Centre-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Blvd. Lionel-Boulet, Varennes, QC J3X-1S2, Canada^b University of Mohammed V, Faculty of Sciences, MANAPSE, Rabat, Morocco^c Catalonia Institute for Energy Research, 08930 Sant Adrià de Besòs, Barcelona, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Cu₂ZnSnS₄ (CZTS)
Pulsed laser deposition (PLD)
Photovoltaic heterojunction
UPS
Work function
Band energy diagram

ABSTRACT

We report on the concomitant laser ablation of a Cu₂ZnSnS₄ target with zinc strips affixed to its surface in order to control at will the Zn content of the CZTS films, and study its effect on their optoelectronic properties in view of their integration into photovoltaic (PV) devices. EDX measurements showed the progressive increase of the Zn content of these pulsed laser deposited (PLD) CZTS films with increasing the surface ratio of Zn-strips to CZTS-target ($R_{Zn/CZTS}$). XRD and Raman analyses confirmed that the PLD-CZTS films crystallize in the kesterite phase regardless of the $R_{Zn/CZTS}$ ratio. The increase of the Zn content of the PLD-CZTS films was found to increase their optical bandgap from ~1.6 to ~1.9 eV, while their p-type carrier concentration drops by more than 3 orders of magnitude. The PLD-deposited p-CZTS films were directly deposited onto n-silicon to form Al/n-Si/p-CZTS/ITO heterojunction PV devices, of which PCE was found to be dependent on the $R_{Zn/CZTS}$ ratio. Indeed, we have identified an optimal $R_{Zn/CZTS}$ ratio of 24% that leads to p-CZTS/n-silicon heterojunctions with a maximum PCE of 2.2% (an order of magnitude higher than that of CZTS/Si solar cells without any Zn addition). Interestingly, this highest PCE was obtained with the PLD-CZTS films exhibiting the highest work function of 4.75 eV, as measured by UPS. The reconstruction of the band energy diagram showed that the highest PCE achieved at the optimal $R_{Zn/CZTS}$ ratio of 24% corresponds to the largest built-in voltage of the p-CZTS/n-silicon heterojunction.

1. Introduction

The Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) kesterite is a complex quaternary compound semiconductor that has emerged as a highly attractive absorber material for thin film solar cells (TFSCs). With its excellent optical properties (~1.5 eV direct band gap energy and large absorption coefficient above 10⁵ cm⁻¹) [1], CZTS is considered to be a promising alternative to the existing Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) absorber [2]. More importantly, all the constituents of CZTS are non-toxic and abundant, while those of CIGS are either toxic (e.g., Se) or rather expensive because of their scarcity (in the case of In and Ga) [3]. It is well documented that the photovoltaic (PV) performance of classical CZTS solar cells (i.e.; Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/ITO/Al stack) is strongly influenced by the film composition [4–6]. To date, the highest power conversion efficiency (PCE) values of these CZTS solar cells have been obtained with composition ratios of $\frac{[Cu]}{([Zn] + [Sn])} = 0.8 - 0.9$ and $\frac{[Zn]}{[Sn]} = 1.1 - 1.2$ [7,8]. Therefore, a

moderate Cu-poor, Sn-stoichiometric and Zn-rich content, constitute a sort of compositional combination prerequisite for high-performance CZTS solar cells, regardless of the CZTS growth technique or its subsequent post-treatments steps. In fact, extensive research has been carried out to better understand the relationship between optimal composition ratios and superior PV performance. In particular, theoretical calculations have investigated the possible relationships between Cu-poor/Zn-rich absorber composition and PCE performance [9–11]. They predicted that (2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}) defect-complexes and copper-on-zinc (Cu_{Zn}) anti-sites are the dominant defects over copper vacancies (V_{Cu}) in CZTS under stoichiometric growth conditions. However, the presence of such defects is detrimental for solar cell performance, because they act as recombination centers and impact photo-generated charge collection [3,9,12]. In fact, growth conditions leading to Cu-poor/Zn-rich composition growth are expected to be beneficial for the solar cells, as they facilitate the formation of both: (i) V_{Cu} vacancies instead of Cu_{Zn} ones and (ii) (V_{Cu} + Zn_{Cu}) defects to the detriment of

* Corresponding authors at: Institut National de la Recherche Scientifique (INRS), Centre-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Blvd. Lionel-Boulet, Varennes, QC J3X-1S2, Canada (Z.O. Elhmaidi).

E-mail addresses: zakaria.elhmaidi@emt.inrs.ca (Z.O. Elhmaidi), elkhakani@emt.inrs.ca (M.A. El Khakani).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145003>

Received 27 August 2019; Received in revised form 26 November 2019; Accepted 6 December 2019

Available online 26 December 2019

0169-4332/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

the undesirable ($2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}$) complex ones [10,13]. Furthermore, Cu-poor/Zn-rich condition can effectively prevent the formation of undesirable secondary phases such as metallic Cu_2SnS_3 (CTS), Cu_xS and SnS_2 . Those secondary phases are not desirable because of their low band gaps and high conductivity, which can affect adversely the device performance through a drastic decrease of the shunt resistance and the open circuit voltage [12,13]. On the other hand, in classical CZTS solar cells processing, KCN-based etching was extensively adopted to remove selectively Cu-rich phases from CZTS surface [14,15]. However, this treatment is known to induce voids in the final absorber surface, thus affecting the solar cell performance [16]. Therefore, it is highly desirable to develop a direct, one-step approach that enables the growth of single phase CZTS kesterite films with controlled composition.

To date, CZTS kesterite films have been deposited by several techniques that can be grouped into two categories: (i) vacuum methods (such as thermal evaporation [17], sputtering [18,19] and laser ablation [20–23]), and (ii) solution based processes (such as dip coating [24], electrodeposition [25–27], spin coating [28] etc.). Most of these techniques provide a classical way for depositing CZTS films through two main steps: (i) preparation of CZTS precursor layers containing Cu, Zn and Sn in the metal form or in a suspension followed by (ii) successive annealing treatments under a sulfur-containing atmosphere (notably H_2S gas or elementary S vapor). Some recent studies have been reported on the growth of CZTS films by means of sequential sputtering of metals with different stacking orders [18] or through co-sputtering of Cu, ZnS and SnS targets [19] followed by prolonged sulfurization at $T > 500$ °C. However, the post-sulfurization process involves the use of hazardous H_2S gas or sulfur vapor (with associated safety issues) and makes the control of film stoichiometry quite difficult.

The pulsed laser deposition (PLD) is a very promising technique that has been recently used for the growth of CZTS [20–22], because it offers a large process latitude and the possibility to control the compositional and structural properties of films through the optimization of various process parameters (such as substrate temperature (T_{sub}), laser intensity, repetition rate, etc.). In this context, Vanalakar et al. [29] have studied the variations of the morphology, crystallinity and optoelectronic properties of PLD-CZTS as a function of various PLD conditions. They have shown that under certain appropriate PLD conditions, such as laser incident energy of 2.5 J/cm^2 , a repetition rate of 10 Hz and a post-annealing under ($\text{N}_2 + \text{H}_2\text{S}$) atmosphere, the CZTS films exhibited the appropriate properties to be integrated as absorbers into the classical CZTS solar cells. In another study on the effect of T_{sub} on the properties of PLD-deposited CZTS films, Byeon et al. have reported that an increase of T_{sub} up to 400 °C induces a slight increase of the Cu content of the films, while their Zn content is found to decrease considerably because of its relatively high volatility at high T_{sub} [20]. On the other hand, Beres et al. have studied the effects of CZTS target composition, laser fluence, pulse repetition rate and T_{sub} on the composition of CZTS deposited films [21]. Their results revealed a sulfur deficiency in the PLD-CZTS films despite the excess amount of S in the CZTS target. Moreover, they found evaporative losses of both Zn and Sn at deposition temperatures higher than 400 °C. To overcome this drawback, the authors suggested the need for a post-deposition step consisting of a heat treatment under sulfur containing atmosphere, but no CZTS photovoltaic device was fabricated in their study [21]. We have also studied, in a previous work, the effect of annealing temperature on the structural and optoelectronic properties of PLD-deposited CZTS films, and identified the temperature of 300 °C as the best trade-off for a pure CZTS kesterite phase with improved crystallinity and a band gap of $\sim 1.6 \text{ eV}$ [22]. Moreover, we have also shown the possibility of achieving PLD-CZTS based solar cells exhibiting a PCE of 1.1%, by simply depositing p-type CZTS films onto n-type silicon (1 0 0) [30]. Although the PCE of these p-CZTS/n-Si heterojunctions remains moderate, it surpassed the conversion efficiencies of similar CZTS/silicon based PV devices fabricated by different approaches [31,32], opening up the possibility for the development of a relatively simple PV

device architecture based on the p-CZTS/n-silicon heterojunction. This offers an interesting alternative for the rather complex processing and multi-steps tuning needed for the fabrication of the SLG/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/ITO/Al stack used for classical CZTS solar cells.

Indeed, in the classical CZTS device stack architecture, many processing steps need to be carefully optimized. Those steps include: (i) post-sulfurization of CZTS; (ii) chemical treatments of CZTS surface (successive etching by KCN, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ and HCl solutions); (iii) optimized chemical bath deposition of the CdS buffer layer; (iv) thermal annealing of CZTS/CdS heterojunction; and (v) controlled sputter-deposition of ZnO and ITO films. Thus, the idea of forming a simple bilayer p-CZTS/n-Si heterojunction is highly attractive but calls for a one-step deposition of a good crystalline p-CZTS film onto the n-Si substrate. To this end, few attempts have been made to deposit CZTS directly on Si substrates, by means of spin coating [31] or sputtering [32] followed by post-annealing treatment at high temperature (≥ 500 °C) under sulfur atmosphere. Molecular beam epitaxy has been also used by Ning et al. to achieve an epitaxial growth of CZTS onto n-type silicon at a substrate temperature of 430 °C [33]. However, the obtained films suffered a sulfur deficiency and required a post-sulfurization step. Therefore, the growth of high crystalline quality CZTS thin films onto Si substrates, with the desired composition without any post-processing steps is still challenging. To meet this challenging objective, we propose the use of the PLD approach for the direct deposition of high-crystallinity CZTS films with controlled composition and no post-processing steps. The obtained p-CZTS/n-Si heterojunctions will be straightforwardly integrated into PV devices and their performance assessed.

In this paper, we report on an original approach consisting of the simultaneous laser ablation of a $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) target onto which surface zinc strips were affixed in order to adjust at will the Zn content of the PLD-CZTS films. This approach aims at *in-situ* adjusting at will the Zn content of the CZTS films grown by PLD. Thus, by varying the number of added Zn strips, we were able to deposit PLD-CZTS films with different Zn-contents, and studied the effect of Zn incorporation on structural, electrical, optoelectronic and photovoltaic properties of PLD-CZTS films. The PLD-CZTS films were directly integrated into Al/n-Si/p-CZTS/ITO heterojunction solar cells without any subsequent sulfurization and/or post-processing. The PCE of these solar cells was found to be sensitive to the PLD-incorporated Zn and reaches a maximum of 2.2% when the Zn content of the CZTS films corresponds to the following $\frac{[\text{Cu}]}{([\text{Zn}] + [\text{Sn}])} \sim 0.85$ and $\frac{[\text{Zn}]}{[\text{Sn}]} \sim 1.16$ atomic ratio.

2. Experimental section

The PLD technique was used to deposit CZTS films onto n-silicon (n-Si) substrates. The CZTS target is made from pressed and sintered, high-purity (99.95%) CZTS powder, and is commercially available from Kurt J. Lesker. The target composition is stoichiometric with the Cu:Zn:Sn:S = 2:1:1:4 atomic ratios. A KrF excimer laser ($\lambda = 248 \text{ nm}$, pulse duration = 14 ns, on-target intensity of $\sim 2 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$, and repetition rate = 20 Hz) was focused on the surface of a rotating 5 cm-diameter CZTS target at an incident angle of 45°, as illustrated in Fig. 1. The size of the beam spot is of $\sim 0.02 \text{ cm}^2$. To control the additional incorporation of Zn into the PLD-CZTS films, Zn-strips (5 cm \times 0.2 cm) were affixed onto the CZTS target's surface. By increasing the number of crossing Zn-strips (from 1 to 5) onto the CZTS target surface, the Zn to CZTS surfaces ratio $[R_{\text{Zn}/\text{CZTS}} = (\text{Zn})_s/(\text{CZTS})_s]$ exposed to laser ablation can be varied, and so the Zn incorporation in the CZTS films. The $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}}$ ratio will be used hereafter as a parameter that qualifies the number of Zn-strips. The (1 0 0) n-Si substrates (400 μm -thick and a resistivity of 1–5 $\Omega \text{ cm}$) were cleaned (ultrasonically) in acetone, isopropanol and ultra-high purity water, for 10 min, and then dipped for 2 min in a HF solution (48 vol%) to remove the native oxide layer. The HF etched n-Si substrates were quickly rinsed in DI water, gently dried with N_2 gun, immediately fixed on the substrate holder-heater, and

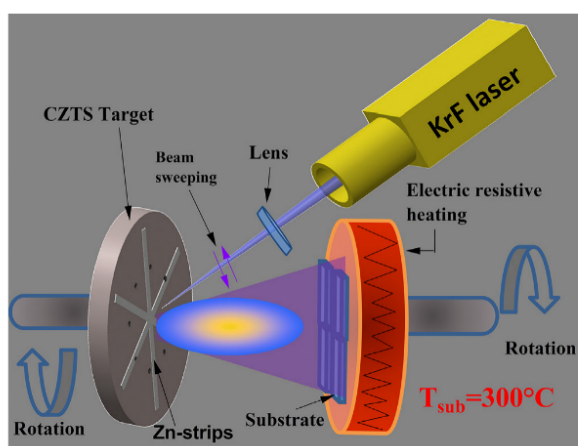


Fig. 1. Schematic representation of the PLD experimental setup used for the deposition of CZTS films from the “CZTS-Zn strips” composite target.

placed in the vacuum deposition chamber at a distance of 6 cm away from the Zn/CZTS “composite” target. The PLD vacuum chamber was first pumped to 10^{-2} mbar with a dry-pump and then turbo-pumped to a working pressure of $\sim 6.6 \times 10^{-6}$ mbar. The n-Si substrates were *in-situ* heated and stabilized at a substrate temperature (T_{sub}) of 300 ± 10 °C. Prior to the PLD deposition, sufficient pre-ablation of the target was performed in order to remove any impurities/oxide from its surface, while the substrate holder was appropriately shielded from the ablated plume by a shutter. For optical transmission measurements, the same PLD depositions were also performed onto quartz substrates. The PLD deposition time of the CZTS films was controlled through the number of laser ablation pulses, which was set at 25,000 pulses which correspond to a CZTS film thickness of ~ 1.2 μm .

The crystalline structure and quality of the PLD-CZTS films were investigated by X-ray diffraction (XRD; X’Pert ProX-ray diffractometer) employing a Cu K α ($\lambda = 1.5418$ Å) and Raman spectroscopy (Renishaw) using an Argon-ion laser (wavelength of 514.5 nm) at room temperature. The Raman spectra were acquired at constant incident laser power of 2.5 mW. The film thickness and chemical composition of our CZTS films were systematically determined by means of a scanning electron microscopy (SEM) equipped with an integrated JEOL energy dispersive spectroscopy system with silicon drift detector technology (SEM-EDS JEOL Model JSM-IT100). The optical band gaps were derived from UV-Visible-NIR transmittance spectra, acquired by means of a UV-vis-NIR PerkinElmer Lambda-1050-spectrophotometer. Electrical resistivity, carrier concentration, and mobility of the PLD-CZTS films were measured at room temperature by an ECOPIA Hall effect system (HMS 5500). UV photoelectron spectroscopy (UPS) measurements were carried out at room temperature using the He-discharge lamp (He I line at 21.2 eV) as the excitation source in normal emission with a resolution of 0.06 eV in the ESCALAB220iXL spectrophotometer. The Fermi level position was calibrated using a gold reference with a -3 V bias applied to eliminate the intrinsic detector work function barrier of 3 eV. The valence band states of the CZTS films were characterized by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements using the ESCALAB 220iXL spectrophotometer (Thermo VG Scientific Ltd., UK) with a base pressure of 2×10^{-9} mbar, using a monochromatic Al K α X-ray source (exciting photon energy 1486.6 eV, Power = 400 W). High-resolution XPS VB spectra and UPS spectra were acquired after a systematic *in-situ* surface cleaning by means of 3 keV Ar $^{+}$ ions (about 5 min) in order to remove any air-exposure related hydrocarbon and/or oxygen contamination species from the sample surface. Finally, the current density-voltage (J-V) curves of CZTS solar cells were systematically measured under simulated AM1.5 sunlight (with an intensity of

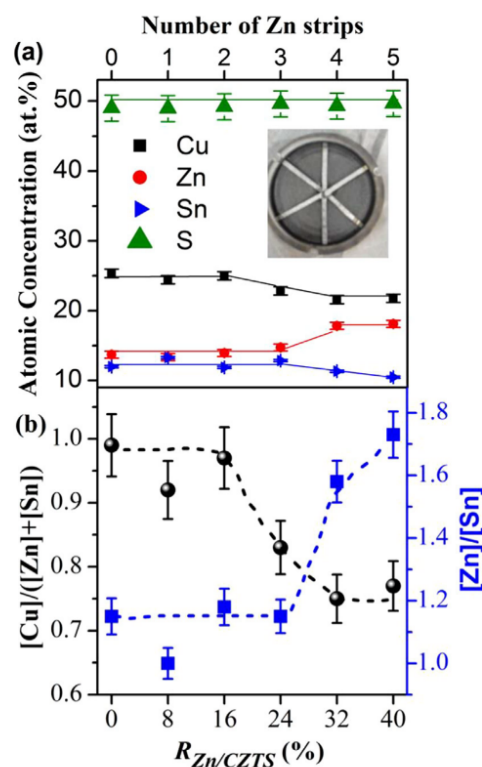


Fig. 2. (a) EDX chemical composition of the PLD-CZTS films deposited with different Zn-strips/CZTS target assemblies corresponding to increasing $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}}$ values; the inset shows a photo of the CZTS target with 3 Zn strips affixed onto its surface. (b) Variations of the $\frac{[\text{Cu}]}{([\text{Zn}] + [\text{Sn}])}$ and $\frac{[\text{Zn}]}{[\text{Sn}]}$ atomic contents ratios with the number of added Zn strips.

100 mW/ cm^2). The J-V data acquisition was performed using an Agilent B2901A unit.

3. Results and discussion

Fig. 2(a) shows the elemental composition of the PLD-CZTS films as a function of the $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}}$ ratio, as measured by EDX spectroscopy. It is seen that by increasing $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}}$ from 8% to 40% (number of Zn-strips from 1 to 5), the Zn content of the PLD-CZTS films progressively increases (from 14 to ~ 18.5 at.%), while the Cu content slightly decreases. On the other hand, the sulfur content is seen to be stoichiometric (around 50 at.%) for all the PLD-CZTS films. The Sn content of the CZTS films also oscillate around the stoichiometric value (12.5 at.%) with a tendency to diminish slightly (to 11 at.% and 10 at.%) for high $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}}$ (32% and 40%, respectively). This slight loss of Sn is found to occur concomitantly with a rise of the Zn content of the films, suggesting a possible substitution of Sn by excess Zn atoms in the CZTS lattice (given the smaller ionic radius of Zn^{2+} compared to that of Sn^{2+}) [10].

Fig. 2(b) shows the corresponding metal content ratios as a function of $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}}$. It is particularly seen that the increase of $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}}$ from 16 to 40% leads to a gradual decrease of the $\frac{[\text{Cu}]}{([\text{Zn}] + [\text{Sn}])}$ ratio from 0.96 to 0.75. At the same time, the $\frac{[\text{Zn}]}{[\text{Sn}]}$ ratio shows the opposite trend, confirming the effective Zn-incorporation in the PLD-CZTS films. Interestingly, for $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}} = 24\%$ (i.e., 3 Zn-strips), the $\frac{[\text{Cu}]}{([\text{Zn}] + [\text{Sn}])}$ and $\frac{[\text{Zn}]}{[\text{Sn}]}$ ratios (of ~ 0.85 and ~ 1.16 , respectively) were found to be within the desired range of cation ratios associated with the best performing CZTS solar cells [34,35]. This shows that our Zn/CZTS “composite” target

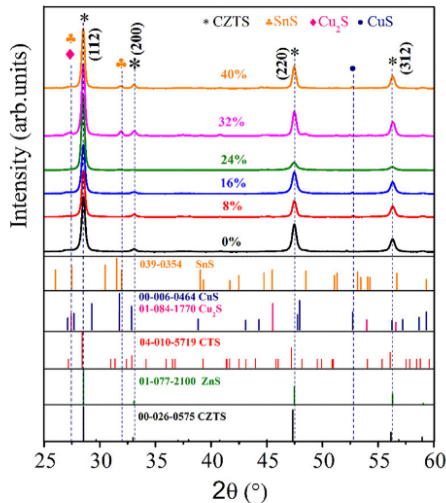


Fig. 3. X-ray diffraction spectra of the PLD-CZTS films deposited with the different $R_{Zn/CZTS}$ ratios of 0%, 8%, 16%, 24%, 32% and 40%.

approach can be successfully used to *in-situ* tune the Zn content of the PLD-CZTS films. It is thus possible to turn the CZTS film composition from (Cu-rich and Zn-poor) to (Cu-poor and Zn-rich) while achieving the desired metal content ratios, by simply adding the appropriate number of Zn strips on the CZTS target.

Fig. 3 shows the XRD patterns of the deposited PLD-CZTS films with different $R_{Zn/CZTS}$ ratios ranging from 0% to 40%. Regardless of the $R_{Zn/CZTS}$ ratio value, all the XRD patterns of the PLD-CZTS films were found to crystallize in the CZTS kesterite phase with its typical (1 1 2), (2 0 0), (2 2 0) and (3 1 2) diffraction peaks (JCPDS 26-0575). No significant change was observed in the main XRD peak position of CZTS (28.53°) when the Zn content of the films was increased, suggesting that the additional Zn atoms (at higher $R_{Zn/CZTS}$) did not affect the CZTS kesterite crystalline lattice. These results are consistent with those reported in the case of zinc-slightly-rich CZTS films synthesized by solution based chemical routes [4,36].

The average crystallite size of the PLD-CZTS films was estimated, by using the Scherrer formula [37] for the main (1 1 2) XRD peak, and found to be of (24 ± 2) nm regardless of the $R_{Zn/CZTS}$ value. Finally, one may notice the presence of very weak peaks (at $2\theta = 27.45^\circ$ and 31.91°) in the highly-Zn-rich CZTS films (deposited at $R_{Zn/CZTS}$ of 32% and 40%), which can be tentatively assigned to SnS or Cu_2S phases. These secondary phases are completely absent for lower Zn contents and particularly for the films deposited at the optimal $R_{Zn/CZTS}$ ratio of 24%.

It is worth recalling that the XRD is not sufficient to state in a clear-cut way the presence or absence of ZnS and CTS phases, as their associated peak positions overlap with those of the main CZTS kesterite peaks. Hence, the Raman spectroscopy was used to discriminate between these phases from the main CZTS kesterite one. Fig. 4 depicts the Raman spectra of the PLD-CZTS for the different $R_{Zn/CZTS}$ ratios ranging from 0% to 40%. All the PLD-CZTS films are seen to exhibit the major peak located around 335 cm^{-1} range, which is attributed to the A_1 vibration mode of the CZTS kesterite phase. The A_1 symmetry modes are pure anion modes which are due to the vibrations of S atoms surrounded by motionless neighboring atoms [38]. Moreover, several weaker peaks can be seen at 251, 287, 351 and 374 cm^{-1} positions. These peaks were attributed respectively to E, A, transverse optical B (TO) and longitudinal optical B(LO) symmetry modes, which perfectly match with the characteristic Raman peaks of CZTS kesterite phase [39–42]. The broad peak centered around 664 cm^{-1} is the second-order mode of the main CZTS peak appearing in the $332\text{--}337\text{ cm}^{-1}$ range

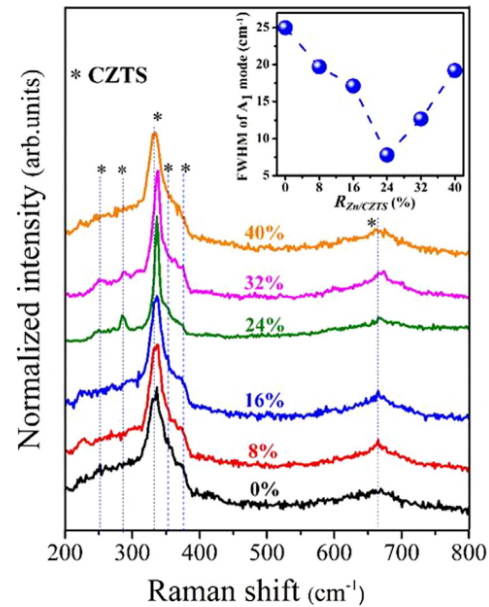


Fig. 4. Raman spectra of the PLD-CZTS thin films as a function of the $R_{Zn/CZTS}$ ratio. The inset shows the variation of the FWHM of the main A_1 mode peak as function of $R_{Zn/CZTS}$.

[41]. The presence of higher-order vibrations modes at 664 , 985 and 1223 cm^{-1} is a proof of good crystalline quality [41,43].

To assess the crystalline quality of the PLD-CZTS films, the full-width at half-maximum (FWHM) of their main A_1 Raman peak was plotted as a function of $R_{Zn/CZTS}$ and presented in the inset of Fig. 4. The FWHM is seen to decrease significantly from 25 cm^{-1} to reach a minimum value of 8 cm^{-1} when $R_{Zn/CZTS}$ is increased from 0 to 24%. This indicates that the effective Zn-incorporation, to a certain content, in the CZTS films improves their crystallinity. As $R_{Zn/CZTS}$ is further increased from 24% to 40%, the FWHM is found to broaden from 8 to 19 cm^{-1} , suggesting some deterioration of the structural order of the kesterite phase. In fact, the A_1 mode broadening has been associated with the Cu_{Zn} disorder [39,44]. Moreover, the presence of such cation disorder has been reported to lead to a downshift of the A_1 peak towards lower wavenumbers ($331\text{--}332\text{ cm}^{-1}$), whereas higher structural ordering in the kesterite phase translates into upshift of the A_1 peak position towards higher values ($336\text{--}338\text{ cm}^{-1}$) [39,44]. However, this disorder cannot be evidenced from XRD analysis, because of the very similar scattering factors of Cu^+ and Zn^{2+} cations [35]. From the Raman results, it can be inferred that the $R_{Zn/CZTS}$ ratio of 24% represents the optimum condition that leads to the growth of the kesterite phase with the highest crystalline order (A_1 mode at $\sim 337\text{ cm}^{-1}$ and a FWHM $\sim 8\text{ cm}^{-1}$).

On the other hand, the Raman analysis did not reveal any evidence for the presence of the peaks associated with impurity phases [45] (such as, ZnS (274 and 351 cm^{-1}), Cu_2S (475 cm^{-1}), CTS (318 , 348 and 295 cm^{-1}) or SnS_2 (318 cm^{-1})), even if XRD analysis has indicated the presence of very weak SnS or Cu_2S phases. This could be due to the rather limited penetration depth (only $\sim 100\text{ nm}$) of the Raman excitation line ($\lambda = 514\text{ nm}$) in CZTS [46]. Therefore, the presence of these secondary phases cannot be completely excluded from the CZTS films. Regarding the ZnS (bandgap of 3.6 eV) phase, Raman spectra (not shown here) acquired with the appropriate excitation line of 325 nm [47] confirmed its absence in our PLD-CZTS films deposited with the $R_{Zn/CZTS} = 24\%$.

Fig. 5(a) shows the UV–vis–NIR transmission spectra of the PLD-CZTS films deposited onto quartz substrates for different $R_{Zn/CZTS}$ ratios.

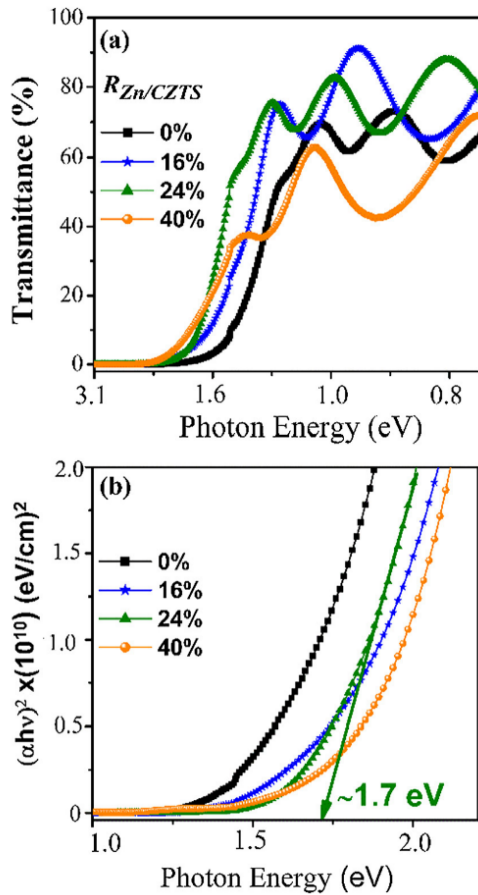


Fig. 5. (a) Typical UV-vis transmittance spectra of the PLD-CZTS films deposited with different $R_{Zn/CZTS}$ ratios (i.e., 0, 16, 24 and 40%), and (b) their associated Tauc plots.

Two main observations can be made. Firstly, there is a shift in the absorption edge of the PLD-CZTS films towards higher energies when increasing the $R_{Zn/CZTS}$ ratio, indicating a widening of their optical band gap. Secondly, the CZTS films deposited at $R_{Zn/CZTS} = 40\%$ exhibited an overall optical transmission lower than that of the other films (of comparable thicknesses). This might be due to a higher optical reflectance which can result from the higher Zn content of the films deposited at $R_{Zn/CZTS} = 40\%$. To estimate the bandgap values of the CZTS films, their absorption coefficient (α) were first calculated by using the following formula: $\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln[T(\lambda)]$ [48], where d is the film thickness and T its corresponding transmittance value. For all our PLD-CZTS films, α values were of the order of 10^4 cm^{-1} , all over the visible spectral range, which make them suitable for solar cell absorber applications. Then, the optical band gaps of the PLD-CZTS films were determined from the Tauc plots of Fig. 5(b), according to $(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g)$, where $h\nu$ is the photon energy, C is a constant and E_g is the optical band gap [49]. Thus, E_g values were estimated by extrapolating the linear portion of the Tauc curves to intercept the $h\nu$ axis. The bandgap of the CZTS films without any Zn incorporation ($R_{Zn/CZTS} = 0\%$) was found to be of ~ 1.6 eV. As $R_{Zn/CZTS}$ ratio is increased to 8, 16, 24% and 32%, the bandgap slightly increases to values in the 1.7–1.8 eV range. A further increase of the $R_{Zn/CZTS}$ to 40% is found to further enlarge the bandgap to reach a value of ~ 1.9 eV. This trend can be directly associated with the increased Zn-content of PLD-CZTS films [50]. In other words, the E_g of our PLD-CZTS films shifted towards

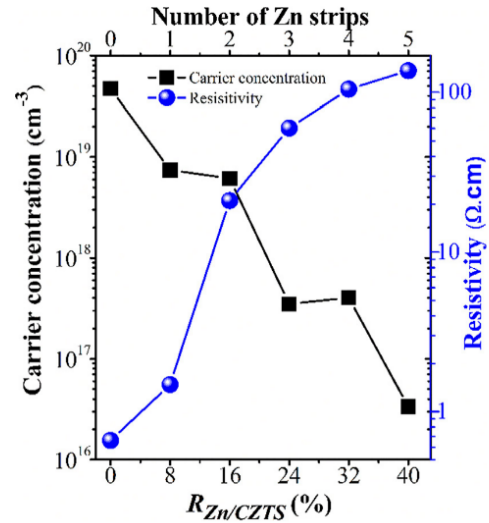


Fig. 6. Variation of both carrier concentration and electrical resistivity of the PLD-CZTS films as a function of the used $R_{Zn/CZTS}$ ratio during deposition.

higher energies as the $\frac{[Cu]}{([Zn] + [Sn])}$ ratio is decreased, in accordance with previous reports [4,51,52]. In fact, since the valence band maximum (VBM) of CZTS is formed through hybridization of Cu 3d and S 3p orbitals [53], whereas the conduction band minimum (CBM) is dominated by an isolated band made up by Sn 5s and S 3p states [10], the bandgap energy shift of PLD-CZTS may be attributed to changes in the p-d hybridization between the Cu d-levels and S p-levels. This phenomenon has been previously studied in the case of CZTSe [52] and CuInSe₂ films [54] in which Cu-poor films have higher E_g than Cu-rich films. From an application viewpoint, the bandgap of 1.7 eV obtained here for PLD-CZTS deposited at $R_{Zn/CZTS} = 24\%$ is comparable to the optimum value required for top cell absorber materials in tandem solar cells with a crystalline Si-based bottom cell [55,56].

In view of integrating our PLD-CZTS films into solar cells, we have characterized their electrical properties by means of Hall Effect measurements at room temperature. Regardless of the $R_{Zn/CZTS}$ ratio, all the CZTS films exhibited the p-type conductivity according to the Hall constant sign. Fig. 6 shows the variations of the carrier concentration and electrical resistivity films as a function of the $R_{Zn/CZTS}$ ratio. Two opposite, but nonetheless consistent, tendencies are observed as $R_{Zn/CZTS}$ is increased from 0 to 40%. While the carriers' concentration drops abruptly by more than 3 orders of magnitude (from 4.7×10^{19} to $3.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), the resistivity significantly increases (from 0.6 to 138 Ω·cm) with the increase of $R_{Zn/CZTS}$ from 0 to 40%. The Hall mobility of the PLD-CZTS films was found to span over the 0.2–1.4 cm²/V.s range. The significant decrease of carriers' concentration with increasing Zn content of the CZTS films is not surprising [57], since the relationship between Cu and Zn is important in the CZTS structure. In fact, a decrease of the carriers' concentration can be also analyzed as a function of the $\frac{[Cu]}{[Zn]}$ ratio, which decreases here from 1.8 to 1.2 when $R_{Zn/CZTS}$ is increased from 0 to 40%. Theoretical calculations predicted that Cu_{Zn} is the dominant acceptor defects (its formation energy of 0.01 eV is much lower than that of V_{Cu} defects (0.57 eV)), and is responsible for the p-type character of the CZTS films under stoichiometric condition [10,58]. Hence, decreasing the $\frac{[Cu]}{[Zn]}$ ratio causes a decrease in the population of Cu_{Zn}, giving rise to the formation of V_{Cu} and Zn_{Cu} anti-sites defects which, in turn, leads to the decrease in carriers' concentration.

The PLD-CZTS films were integrated into heterojunctions PV devices by depositing them onto n-Si substrates. Then, back and front contacts (made of 200 nm-thick Al and 100 nm-thick ITO, respectively)

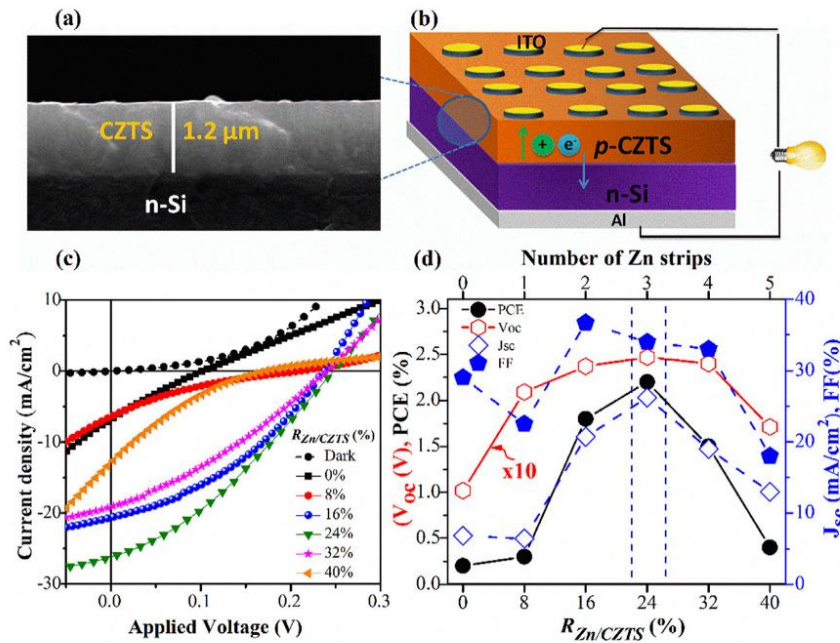


Fig. 7. (a) Typical cross-sectional SEM image of a PLD-CZTS film deposited onto n-Si at the $R_{Zn/CZTS} = 24\%$; (b) Schematic representation of the ITO/PLD-CZTS/n-Si/Al photovoltaic Devices; (c) Typical $J-V$ curves of the PLD-CZTS based solar cells for the different $R_{Zn/CZTS}$ ratios; (d) $R_{Zn/CZTS}$ dependence of J_{sc} , FF, V_{oc} and PCE of the PLD-CZTS based PV devices.

were deposited by using the RF-sputtering technique to form the ITO/p-CZTS/n-Si/Al devices. Fig. 7(a) shows a cross-sectional SEM image of a typical p-CZTS/n-silicon interface for the optimal $R_{Zn/CZTS} = 24\%$. The PLD-CZTS film ($\sim 1.2 \mu\text{m}$ -thick) is seen to exhibit a uniform and very dense morphology with no apparent voids or porosity. One may notice few nano/micro-droplets and or hillocks (with a size in the 10 s to 100 s of nm) at the film surface. These particulates are known to be produced during the laser ablation process, and their size and/or density depend on the used PLD conditions (i.e.; laser intensity, background pressure and target properties). The ITO/p-CZTS/n-Si/Al devices (of which architecture is illustrated in Fig. 7(b)) were illuminated from the ITO front side by means of AM1.5 solar simulated light. Fig. 7(c) shows typical $J-V$ characteristics of the devices under dark and solar illumination for the various investigated $R_{Zn/CZTS}$ ratios. The $J-V$ dark-curve of the fabricated devices shows typical diode behavior, confirming thereby the formation of p-n junction. Upon illumination, all the ITO/PLD-CZTS/n-Si/Al solar cells exhibit clear PV effect, however their PV response is clearly dependent on the $R_{Zn/CZTS}$ ratio of the CZTS films. The devices made with CZTS films without any Zn addition (i.e.; $R_{Zn/CZTS} = 0\%$) showed a poor PV performance, with a short-circuit current density (J_{sc}) of only 6.8 mA/cm^2 and a low fill factor (FF) of 29%, yielding a very low PCE of 0.2%.

As $R_{Zn/CZTS}$ is increased, the PCE of the devices significantly improves to reach a maximum value of 2.2% at $R_{Zn/CZTS} = 24\%$, and then progressively drops down to a value of 0.45% at $R_{Zn/CZTS} = 40\%$. Fig. 7(d) and Table 1 describe the $R_{Zn/CZTS}$ dependence of the various PV parameters of our ITO/PLD-CZTS/n-Si/Al solar cells. In particular, one can note that J_{sc} increases from 6.8 to 20.7 and to 26.2 mA/cm^2 , respectively, when $R_{Zn/CZTS}$ is increased from 0%, to 16% and to 24%. This increase of J_{sc} is accompanied with an increase of V_{oc} from 0.102 to 0.237 and 0.247 V, respectively (V_{oc} is proportional to $\ln(J_{sc})$: $V_{oc} = \left(\frac{AKT}{q}\right) \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_0}\right)$ [59]). All these results point out the $R_{Zn/CZTS} = 24\%$ as the optimum ratio that yields the highest PCE of 2.2%. Beyond this optimum composition point, additional Zn incorporation is found to deteriorate the PV performance of the devices.

By increasing the $R_{Zn/CZTS}$ ratio from 0% to 24%, the V_{oc} is found to increase from 102 to 247 mV, and then decreases for higher $R_{Zn/CZTS}$ to reach 171 mV at $R_{Zn/CZTS} = 40\%$. There have been some reports where

Table 1

Average crystallite size of the CZTS films (as above-determined from XRD analysis) along with their associated PV device parameters as a function of the $R_{Zn/CZTS}$.

$R_{Zn/CZTS}$ (%)	Size of CZTS crystallites (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
0	22.7	0.102	6.8	29.0	0.2
8	24.1	0.209	6.4	22.5	0.3
16	22.3	0.237	20.7	36.7	1.8
24	24.2	0.247	26.2	34.0	2.2
32	24.0	0.240	19.0	33.0	1.5
40	26.0	0.171	13.0	18.0	0.4

small CZTS crystallites were associated with low V_{oc} values [60,61]. For example, Vanalakar *et al* [61] reported a relatively low PV performance ($V_{oc} = 0.26 \text{ V}$, $J_{sc} = 11.90 \text{ mA/cm}^2$, FF = 24% and PCE = 0.82%) for PLD- Cu_2SnS_3 films that have a crystallite size of $\sim 64 \text{ nm}$. This low PV performance was attributed by the authors to the small grain growth, recombination and high concentration of point defects. The idea of larger grains would yield higher V_{oc} values has been also investigated through a modeling approach by Hadi *et al* [62]. In this scheme, the larger are the grains, the more efficient is the charge collection and the less are the recombinations at grain boundaries. Thus, in the classical Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/ITO/Al solar cells, post-thermal annealing under sulfurizing atmosphere is recommended to improve the crystallinity of the CZTS films and develop their grains [63]. Here, for our PLD-CZTS films, we found that while the V_{oc} has more than doubled (from 102 to 247 mV), the CZTS crystallite size was found to be almost invariable around a value of $24 \pm 2 \text{ nm}$ (see Table 1), ruling out any evident correlation between CZTS crystallite size and V_{oc} , at least for the PLD-CZTS films studied here. Moreover, the PV performance obtained here for the PLD-CZTS films with $\sim 24 \text{ nm}$ crystallite size is even much better than that reported for CZTS films with larger crystallites ($\sim 64 \text{ nm}$) [61]. In fact, the unique features of the PLD technique (i.e., high energy and supersaturated instantaneous flux of the ablated species) are known to produce highly dense and fine-grained morphologies, but at the same time highly crystallized and textured films. This issue has been

particularly evidenced in a previous work on the PLD growth of IrO_2 films, where the HRTEM observations have revealed the presence of highly textured arrangements of small IrO_2 nanograins (3–5 nm-diam.) that behave as large crystallites (diffracting under the same Bragg diffraction conditions) with a high continuity of the lattice planes across the entire crystallites [64]. As a consequence, the electrical conductivity of the nano-grained IrO_2 films was found to be comparable to that of bulk single-crystal IrO_2 . In that sense, the optoelectronic properties of the PLD-deposited CZTS films may be comparable to those of CZTS films with seemingly larger grains. In fact, the PCE values obtained here are quite comparable to those reported by Moholkar *et al* [65,66], where their PLD-deposited CZTS films were also found to have a nanograined structure (with crystallite size in the 15–31 nm range).

Finally, the additional Zn incorporation in the CZTS films is expected to affect the series resistance of the CZTS based PV devices, as reflected by the rather modest values of FF. This argument is supported by the electrical resistivity of the PLD-CZTS films, which was found to increase progressively with the incorporation of Zn, as above shown by Hall Effect measurements.

On a more fundamental level, UPS measurements were performed on the PLD-CZTS films in order to determine their work function (Φ) as a function of the $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}}$ ratio. Fig. 8(a) shows a typical UPS spectrum of the PLD-CZTS films obtained at $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}} = 24\%$, where the inset is the magnified region of the secondary-electron cut-off (SECO) spectra for the various PLD-CZTS films obtained at $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}}$ ratios. The value of Φ is given by the energy difference between the incident ultra-violet photon energy (He I excitation, $h\nu = 21.22$ eV) and the SECO energy position, and can be expressed as follows: $\Phi = h\nu - (E_F - E_{\text{cut-off}})$ [67,68], where E_F is the Fermi level edge. The $E_{\text{cut-off}}$ can be derived by using a linear extrapolation of the high binding-energy cut-off region of the UPS spectra.

The UPS measurements were calibrated using a clean gold sample as reference, for which a Φ of 5.0 ± 0.1 eV was correctly obtained. As can be seen in Fig. 8(a), the position energy of the SECO changes with the used $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}}$ ratio and hence the Φ of the PLD-CZTS films. Indeed, Fig. 8(b) shows that Φ increases from ~ 4.3 eV to 4.75 eV when $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}}$ is raised from 8 to 24% and then diminishes to ~ 4.5 eV for $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}} \geq 32\%$. The Φ values (4.3–4.8 eV) measured here are in good agreement with those measured on CZTS by other groups with UPS and Kelvin probe force microscopy (KPFM) techniques [69,70]. On the other hand, the $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}}$ dependence of both the Φ of PLD-CZTS films and the PCE of their associated solar cells were found to be very similar, as shown in Fig. 8(b). In particular, the largest Φ value of the CZTS films, obtained at the optimum $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}}$ ratio of 24%, is found to

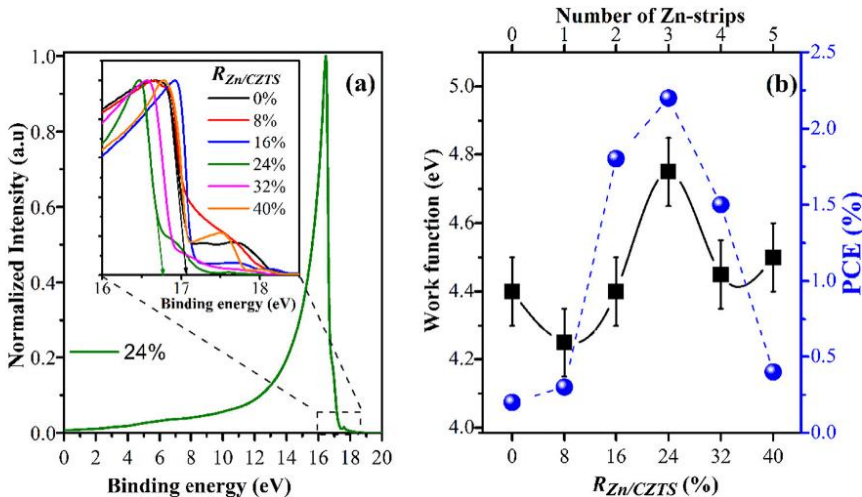


Fig. 8. (a) Typical UPS spectrum of PLD-CZTS films deposited at $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}} = 24\%$. The inset compares the zoomed-in secondary cut-off edge of the UPS spectra for the PLD-CZTS deposited at various $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}}$ ratios; (b) Work function (dark squares) of the PLD-CZTS films and the PCE (blue circles) of their associated solar cells as a function of $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}}$ ratio. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

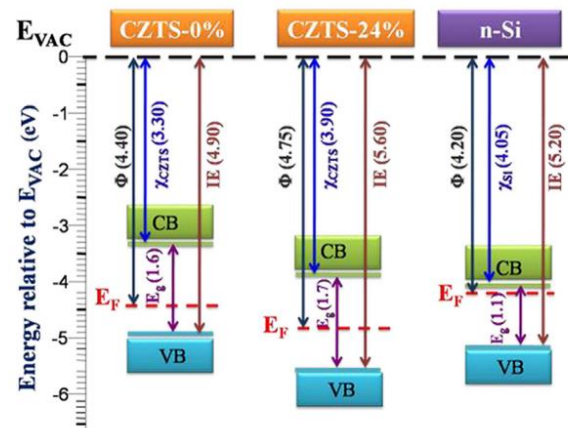


Fig. 9. Comparison of the energy band diagrams of selected PLD-CZTS films deposited at two selected $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}}$ ratios of 0% and 24%, along with that of standard n-silicon, with respect to the vacuum level (E_{VAC}).

correspond also to the highest PCE of 2.2%.

To reconstruct the energy band diagrams of our p-CZTS/n-Si p/n heterojunction devices, which is a fundamental step towards understanding their PV operation, their relevant optoelectronic characteristics were determined. These include: (i) the Φ values (derived from UPS), (ii) the valence-band maximum (VBM) values relative to E_F level (determined from XPS measurements), (iii) the E_g values above-estimated from UV-vis transmittance, and (iv) the values of ionization energy (IE) and electron affinity (χ_{CZTS}) related to vacuum level (E_{VAC}). The IE and χ_{CZTS} can be determined respectively using the following expressions: $\text{IE} = \phi + \text{VBM}$ and $\chi_{\text{CZTS}} = \text{IE} - E_g$ [71]. Fig. 9 depicts the energy band diagrams of PLD-CZTS deposited at two selected $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}}$ ratios of 0% and 24% (corresponding to the two extreme PCE values of 0.2% and 2.2%) along with band energy diagram of n-Si (of which electronic parameters were taken from literature [72]).

From the band diagrams of Fig. 9, it is clear that the junctions formed between n-Si and p-CZTS are favorable for photoconversion regardless of the Zn content of the p-CZTS (0% or 24%). However, the separation and transport efficiency of photo charge carriers is different depending on the associated optoelectronic characteristic of each junction. Indeed, the difference between the Fermi levels of CZTS and Si is much larger in the case of CZTS with $R_{\text{Zn}/\text{CZTS}} = 24\%$ than in the case

of $R_{Zn/CZTS} = 0\%$ (E_F (CZTS) - E_F (Si) = 0.55 eV versus 0.20 eV, respectively). This higher E_F difference translates into a higher built-in potential in the case of CZTS with $R_{Zn/CZTS} = 24\%$, which leads to a more efficient charge separation and less recombination in the heterojunction depletion region, explaining thereby its higher PCE of 2.2% (in comparison with PCE = 0.2% for $R_{Zn/CZTS} = 0\%$). Such a higher built-in voltage (for $R_{Zn/CZTS} = 24\%$) corroborates well with the measured V_{oc} value of 247 mV which is also higher than the 102 mV exhibited by the devices at $R_{Zn/CZTS} = 0\%$. This correlation between the PCE of the devices and the work function of their p-CZTS film is highlighted in Fig. 8(b) where both PCE and Φ are seen to reach their maximum at the optimal ratio $R_{Zn/CZTS} = 24\%$.

4. Conclusion

An original PLD approach, based on the concomitant ablation of Zn-strips and CZTS target, has been successfully used to deposit CZTS thin films of which Zn composition can be fairly controlled. By varying the $R_{Zn/CZTS}$ ratio (through the number of Zn-strips added to the CZTS target), we were able to identify the optimal $R_{Zn/CZTS}$ ratio of 24% that leads to the desired compositional ratios (i.e.; $\frac{[Cu]}{([Zn] + [Sn])} 0.85 \frac{[Zn]}{[Sn]} 1.16$) for the CZTS films intended for solar cells application. Moreover, at the optimal of $R_{Zn/CZTS} = 24\%$, the PLD-CZTS films were found to exhibit not only the highest crystalline quality and optimal bandgap but also the highest work function value. The PLD-CZTS films, deposited at $R_{Zn/CZTS} = 24\%$, were integrated into p-CZTS/n-Si heterojunction solar cells and their PCE was consistently found to yield the highest PCE of 2.2% (with the highest J_{sc} of ~ 26 mA/cm², a V_{oc} of 247 mV and a FF of 34%). This highest PCE is favored by the larger built-in potential of the heterojunction, which originates from the work function of the CZTS films which also reached its highest value at $R_{Zn/CZTS} = 24\%$. The higher crystalline quality (with a minimum Cu/Zn disorder as revealed by Raman analyses) along with a stronger reduction of Cu_{Zn} defects in the PLD-CZTS films deposited at the optimal $R_{Zn/CZTS}$ ratio of 24% are also believed to contribute to improve the overall PCE of the devices. Our results demonstrate the potential of the PLD approach to tune the composition and thereby the properties of CZTS films in order to improve their PV performance once integrated in solar cells. For instance, the V_{oc} and FF of ITO/PLD-CZTS/n-Si/Al PV devices can be further improved through suitable surface treatment and passivation of the silicon wafer. Also, the ITO/CZTS interfacial resistance needs to be improved to lower the series resistance of the devices. Finally, the PLD approach developed here offers an interesting alternative for the direct integration of optimized CZTS films with standard n-silicon to achieve functional PV devices with a relatively simple fabrication process and without resorting to any post-sulfurization.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgment

The authors would like to acknowledge the financial support from (i) NSERC (the Natural Science and Engineering Research Council of Canada), (ii) the FRQNT (Les Fonds de Recherche du Québec-Nature et Technologies) through its strategic Network "Plasma-Québec", and (iii) the PPR project of the Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche Scientifique et de la Formation des Cadres of Morocco and the Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique of Morocco. E.S. thanks the funding from H2020 Program under the project INFINITE-CELL (H2020-MSCA-RISE-2017-777968), the Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities under the IGNITE

project (ENE2017-87671-C3-1-R) and WINCOST (ENE2016-80788-C5-1-R), and the European Regional Development Funds (ERDF, FEDER Programa Competitivitat de Catalunya 2007–2013).

References

- [1] S. Giraldo, Z. Jehl, M. Placidi, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, Progresses and perspectives of thin film kesterite photovoltaic technology: a critical review, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1806692, <https://doi.org/10.1002/adma.201806692>.
- [2] L.H. Wong, A. Zakutayev, J.D. Major, X. Hao, A. Walsh, T.K. Todorov, E. Saucedo, Emerging inorganic solar cell efficiency tables (Version 1), *J. Phys. Energy*. 1 (2019) 32001, <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab2338>.
- [3] H. Zhou, W.-C. Hsu, H.-S. Duan, B. Bob, W. Yang, T.-B. Song, C.-J. Hsu, Y. Yang, CZTS nanocrystals: a promising approach for next generation thin film photovoltaics, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2822–2838, <https://doi.org/10.1039/c3ee41627e>.
- [4] K. Tanaka, Y. Fukui, N. Moritake, H. Uchiki, Chemical composition dependence of morphological and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by sol-gel sulfurization and Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cell efficiency, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 95 (2011) 838–842, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.10.031>.
- [5] N. Ataollahi, C. Malerba, E. Cappelletto, R. Ciancio, R. Edla, R. Di, P. Scardi, Control of composition and grain growth in Cu₂ZnSnS₄ thin films from nanoparticle inks, *Thin Solid Films* 674 (2019) 12–21, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.02.004>.
- [6] Y. Romanyuk, S. Haass, S. Giraldo, M. Placidi, D. Tiwari, D. Fermin, X. Hao, H. Xin, T. Schnabel, M. Kauk-Kuusik, P. Pistor, S. Lie, L.H. Wong, Doping and alloying of kesterites, *J. Phys. Energy*. 1 (2019) 44004, <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab23bc>.
- [7] 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>.
- [8] H. Sugimoto, C. Liao, H. Hiroi, Lifetime improvement for high efficiency Cu₂ZnSnS₄ submodules, *Proc. 2013 IEEE 39th Photo-Voltaic Spec. Conf.* 2013, pp. 3208–3211.
- [9] S. Chen, L.W. Wang, A. Walsh, X.G. Gong, S.H. Wei, Abundance of Cu_{Zn} + Sn_{Zn} and 2Cu_{Zn} + Sn_{Zn} defect clusters in kesterite solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 1–5, <https://doi.org/10.1063/1.4768215>.
- [10] S. Chen, A. Walsh, X.G. Gong, S.H. Wei, Classification of lattice defects in the kesterite Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄ earth-abundant solar cell absorbers, *Adv. Mater.* 25 (2013) 1522–1539, <https://doi.org/10.1002/adma.201203146>.
- [11] A. Nagoya, R. Asahi, R. Wahl, G. Kresse, Defect formation and phase stability of Cu₂ZnSnS₄ photovoltaic material, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 1–4, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.113202>.
- [12] 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>.
- [13] A. Polizzotti, L.L. Repins, R. Noufi, S.-H. Wei, D.B. Mitzi, The state and future prospects of kesterite photovoltaics, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 3171–3182, <https://doi.org/10.1039/c3ee41781f>.
- [14] M. Bär, B.-A. Schubert, B. Marsen, S. Krause, S. Poonpanratana, T. Unold, L. Weinhardt, C. Heske, H.-W. Schock, Impact of KCN etching on the chemical and electronic surface structure of Cu₂ZnSnS₄ thin-film solar cell absorbers, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 152111, <https://doi.org/10.1063/1.3650717>.
- [15] G.Y. Kim, J.R. Kim, W. Jo, K.D. Lee, J.Y. Kim, T.T.T. Nguyen, S. Yoon, Effects of Cu_{2-x}S phase removal on surface potential of Cu₂ZnSnS₄ thin-films grown by electroplating, *Curr. Appl. Phys.* 14 (2014) 1665–1668, <https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.09.009>.
- [16] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, Precursors' order effect on the properties of sulfurized Cu₂ZnSnS₄ thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 24 (2009) 105013, <https://doi.org/10.1088/0268-1242/24/10/105013>.
- [17] V. Robles, C. Guillén, J.F. Trigo, J. Herrero, Cu₂ZnSnS₄ thin films obtained by sulfurization of evaporated Cu₂SnS₃ and ZnS layers: Influence of the ternary precursor features, *Appl. Surf. Sci.* 400 (2017) 220–226, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.186>.
- [18] S. Zhuk, T. Kin, S. Wong, E. Tyukalova, A. Guchhait, D. Hwee, L. Seng, S. Tripathy, M. Sharma, H. Medina, L.H. Wong, K. Dalapati, Effect of TaN intermediate layer on the back contact reaction of sputter-deposited Cu poor Cu₂ZnSnS₄ and Mo, *Appl. Surf. Sci.* 471 (2019) 277–288, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.227>.
- [19] 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 Cu₂ZnSnS₄ solar cells by interface reaction route controlling and self-organized nanopattern at the back contact, *NPG Asia Mater.* 9 (2017) e401, <https://doi.org/10.1038/am.2017.103>.
- [20] M.R. Byeon, E.H. Chung, J.P. Kim, T.E. Hong, J.S. Jin, E.D. Jeong, J.S. Bae, Y.D. Kim, S. Park, W.T. Oh, Y.S. Huh, S.J. Chang, S.B. Lee, I.H. Jung, J. Hwang, The effects for the deposition temperature onto the structural, compositional and optical properties of pulsed laser ablated Cu₂ZnSnS₄ thin films grown on soda lime glass substrates, *Thin Solid Films*. 546 (2013) 387–392, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.032>.
- [21] M. Beres, K.M. Yu, J. Syzdek, S.S. Mao, Stoichiometry control in Cu₂ZnSnS₄ thin films grown by pulsed laser deposition, *Mater. Chem. Phys.* 205 (2018) 90–96, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.068>.
- [22] R. Pandiyan, Z. Oulad Elhmaid, Z. Sekkat, M. Abd-lefid, M.A. El, Khakani, Reconstructing the energy band electronic structure of pulsed laser deposited CZTS thin films intended for solar cell absorber applications, *Appl. Surf. Sci.* 396 (2017) 1562–1570, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.210>.

- [23] A. Cazzaniga, A. Crovetto, C. Yan, K. Sun, X. Hao, J. Ramis Estelrich, S. Canulescu, E. Stamate, N. Pryds, O. Hansen, J. Schou, Ultra-thin $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell by pulsed laser deposition, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 166 (2017) 91–99, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.03.002>.
- [24] I. Gupta, K.J. Tiwari, P. Malar, B.C. Mohanty, Evaluating the role of precursor concentration in facile conformal coating of sub-micrometer thick $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films using non-toxic ethanol based solutions, *Appl. Surf. Sci.* 494 (2019) 795–804, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.246>.
- [25] A. Tang, Z. Li, F. Wang, M. Dou, J. Liu, J. Ji, Y. Song, Electrodeposition mechanism of quaternary compounds $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: Effect of the additives, *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 267–275, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.119>.
- [26] B.S. Pawar, S.M. Pawar, S.W. Shin, D.S. Choi, C.J. Park, S.S. Kolekar, J.H. Kim, Effect of complexing agent on the properties of electrochemically deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 1786–1791, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.09.016>.
- [27] K.V. Gurav, Y.K. Kim, S.W. Shin, M.P. Suryawanshi, N.L. Tarwal, U.V. Ghoshpade, S.M. Pawar, S.A. Vanalakar, I.Y. Kim, J.H. Yun, P.S. Patil, J.H. Kim, Pulsed electrodeposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films: effect of pulse potentials, *Appl. Surf. Sci.* 334 (2015) 192–196, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.079>.
- [28] G.L. Agawane, A.S. Kambale, S.A. Vanalakar, S.W. Shin, M.G. Gang, J.H. Yun, J. Gwak, A.V. Moholkar, J.H. Kim, Fabrication of 3.01% power conversion efficient high-quality CZTS thin film solar cells by a green and simple sol-gel technique, *Mater. Lett.* 158 (2015) 58–61, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.05.036>.
- [29] S.A. Vanalakar, G.L. Agawane, S.W. Shin, M.P. Suryawanshi, K.V. Gurav, K.S. Jeon, P.S. Patil, C.W. Jeong, J.Y. Kim, J.H. Kim, A review on pulsed laser deposited CZTS thin films for solar cell applications, *J. Alloys Comp.* 619 (2015) 109–121, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.018>.
- [30] Z.O. Elhmaid, R. Pandiyan, M. Abd-Lefdil, M.A. El Khakani, Pulsed laser deposition of CZTS thin films, their thermal annealing and integration into n-Si/CZTS photovoltaic devices, *Int. Renew. Sustain. Energy Conf. IEEE* 2016 (2016) 130–135, <https://doi.org/10.1109/IRSEC.2016.7983988>.
- [31] X. Sheng, L. Wang, Y. Tian, Y. Luo, L. Chang, D. Yang, Low-cost fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films for solar cell absorber layers, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24 (2013) 548–552, <https://doi.org/10.1007/s10854-012-0824-4>.
- [32] J. Xu, Y. Yang, Z. Cao, Z. Xie, Preparations of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Si}$ heterojunctions on silicon substrates by sputtering, *Optik* 127 (2016) 1567–1571, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.11.048>.
- [33] N. Song, M. Young, F. Liu, P. Erslev, S. Wilson, S.P. Harvey, G. Teeter, Y. Huang, X. Hao, M.A. Green, Epitaxial $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film on Si (111) 4' substrate, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 252102, <https://doi.org/10.1063/1.4922992>.
- [34] T.K. Todorov, K.B. Reuter, D.B. Mitzi, High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1–4, <https://doi.org/10.1002/adma.200904155>.
- [35] K. Sun, F. Liu, J. Huang, C. Yan, N. Song, H. Sun, C. Xue, Y. Zhang, A. Pu, Y. Shen, J.A. Stride, M. Green, X. Hao, Flexible kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with sodium-doped molybdenum back contacts on stainless steel substrates, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 182 (2018) 14–20, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.02.036>.
- [36] X. Min, J. Shi, L. Guo, Q. Yu, P. Zhang, Q. Tian, D. Li, Y. Luo, H. Wu, Q. Meng, S. Wu, Regulation of Zn/Sn ratio in kesterite absorbers to boost 10% efficiency of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells, *Chinese Phys. B* 27 (2018) 16402, <https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/1/016402>.
- [37] Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen [Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays]. *Nachr Ges Wiss Goettingen, Math-Phys Kl.* (1918) 98–100. German.
- [38] 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>.
- [39] R. Caballero, E. Garcia-Llomas, J.M. Merino, M. León, I. Babichuk, V. Dzhanan, V. Strelchuk, M. Valakh, Non-stoichiometry effect and disorder in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films obtained by flash evaporation: Raman scattering investigation, *Acta Mater.* 65 (2014) 412–417, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.11.010>.
- [40] M. Guc, S. Levchenko, I.V. Bodnar, V. Izquierdo-Roca, X. Fontane, L.V. Volkova, E. Arushanov, A. Pérez-Rodríguez, Polarized Raman scattering study of kesterite type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals, *Sci. Rep.* 6 (2016) 19414, <https://doi.org/10.1038/srep19414>.
- [41] D.-L. Mai, H.-J. Park, L.-H. Choi, Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ crystals by the directional freezing method with an induction heater, *J. Cryst. Growth* 402 (2014) 104–108, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.05.014>.
- [42] 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) 21901, <https://doi.org/10.1063/1.4861593>.
- [43] Y. Havryliuk, O. Selyshchev, M. Valakh, A. Raevskaya, O. Stroyuk, C. Schmidt, V. Dzhanan, D.R.T. Zahn, Raman study of flash-lamp annealed aqueous $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals, *Beilstein J. Nanotechnol.* 10 (2019) 222–227, <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.20>.
- [44] M.Y. Valakh, O.F. Kolomyas, S.S. Ponomaryov, V.O. Yuhymchuk, I.S. Babichuk, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Perez-Rodríguez, J.R. Morante, S. Schorr, I.V. Bodnar, Raman scattering and disorder effect in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, *Phys. Status Solidi -RRL* 7 (2013) 258–261, <https://doi.org/10.1002/pssr.201307073>.
- [45] D. Fan, R. Zhang, Y. Zhu, H. Peng, J. Zhang, Structural development and dynamic process in sulfurizing precursors to prepare $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber layer, *J. Alloys Comp.* 583 (2014) 566–573, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.216>.
- [46] M. Valdés, M.F. Pascual-Winter, A. Bruchhausen, W. Schreiner, M. Vázquez, Cross-section analysis of the composition of sprayed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films by XPS, EDS, evolution from neutral water, *Joule* 2 (2018) 537–548, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.01.012>.
- [47] S.P. Grabowski, M. Schneider, H. Nienhaus, W. Mönch, R. Dimitrov, O. Ambacher, M. Stutzmann, Electron affinity of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ (0001) surfaces, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2503–2505, <https://doi.org/10.1063/1.1367275>.
- and multi-wavelength Raman spectroscopy, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 215 (2018) 1–10, <https://doi.org/10.1002/pssa.201800639>.
- [47] X. Fontané, L. Calvo-Barrio, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, J.R. Morante, D.M. Berg, P.J. Dale, S. Siebentritt, In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ layers for solar cell applications, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 181905, <https://doi.org/10.1063/1.3587614>.
- [48] B. Ananthoju, J. Mohapatra, M.K. Jangid, D. Bahadur, N.V. Medhakar, M. Aslam, Cation/anion substitution in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ for improved photovoltaic performance, *Sci. Rep.* 6 (2016) 35369, <https://doi.org/10.1038/srep35369>.
- [49] P. Makula, M. Pacia, W. Macyk, How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 6814–6817, <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02892>.
- [50] J. Chen, Q. Chen, Y. Ni, Y. Yamaguchi, T. Wang, Z. Jia, X. Dou, S. Zhuang, The synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles via an open-air solution route: influences of Zn precursor content, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 75 (2015) 25–30, <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3670-z>.
- [51] S. Gupta, T.J. Whittles, Y. Batra, V. Satsangi, S. Krishnamurthy, V.R. Dhanak, B.R. Mehta, A low-cost, sulfurization free approach to control optical and electronic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ via precursor variation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 157 (2016) 820–830, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.08.004>.
- [52] G. Suresh Babu, Y.B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar, S. Raja, Vanjari, Effect of Cu/(Zn + Sn) ratio on the properties of co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 221–226, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.09.005>.
- [53] J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, G. Kresse, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 115126, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.115126>.
- [54] J. Tuttle, D. Albin, J. Goral, C. Kennedy, R. Noufi, Effects of composition and substrate temperature on the electro-optical properties of thin-film CuInSe_2 and CuGaSe_2 , *Sol. Cells* 24 (1988) 67–79, [https://doi.org/10.1016/0379-6787\(88\)90037-3](https://doi.org/10.1016/0379-6787(88)90037-3).
- [55] B. Chen, X. Zheng, Y. Bai, N.P. Padture, J. Huang, Progress in tandem solar cells based on hybrid organic-inorganic perovskites, *Adv. Energy Mater.* (2017) 1602400, <https://doi.org/10.1002/aenm.201602400>.
- [56] Z. Jason Yu, M. Leilaieou, Z. Holman, Selecting tandem partners for silicon solar cells, *Nat. Energy* 1 (2016) 16137, <https://doi.org/10.1038/energy.2016.137>.
- [57] A. Nagaoka, H. Miyake, T. Taniyama, K. Kakimoto, K. Yoshino, Correlation between intrinsic defects and electrical properties in the high-quality $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystal, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 112107, <https://doi.org/10.1063/1.4821279>.
- [58] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei, Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 8–10, <https://doi.org/10.1063/1.3275796>.
- [59] V. Nadenau, U. Rau, A. Jasenek, H.W. Schock, Electronic properties of CuGaSe_2 -based heterojunction solar cells. Part I. Transport analysis, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 584–593, <https://doi.org/10.1063/1.371903>.
- [60] H. Li, F. Qu, H. Luo, X. Niu, J. Chen, Y. Zhang, H. Yao, X. Jia, H. Gu, W. Wang, Engineering CIGS grains qualities to achieve high efficiency in ultrathin $\text{Cu}(\text{In,Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ solar cells with a single-gradient band gap profile, *Results Phys.* 12 (2019) 704–711, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.12.043>.
- [61] S.A. Vanalakar, G.L. Agawane, A.S. Kambale, C.W. Hong, P.S. Patil, J.H. Kim, Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells using pulsed laser deposition technique, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 138 (2015) 1–8, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.02.031>.
- [62] H. Nazem, H.P. Dizaj, N.E. Gorji, Modeling of J_{sc} and V_{oc} versus the grain size in CdTe, CZTS and Perovskite thin film solar cells, *Superlattices Microstruct.* 128 (2019) 421–427, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.02.002>.
- [63] S.A. Vanalakar, S.W. Shin, G.L. Agawane, M.P. Suryawanshi, K.V. Gurav, P.S. Patil, J.H. Kim, Effect of post-annealing atmosphere on the grain-size and surface morphological properties of pulsed laser deposited CZTS thin films, *Ceram. Int.* 40 (2014) 15097–15103, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.121>.
- [64] A.M. Serventi, M.A. El Khakani, R.G. Saint-Jacques, D.G. Rickerby, Highly textured nanostructure of pulsed laser deposited IrO_2 thin films as investigated by transmission electron microscopy, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 2336–2342, <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0320>.
- [65] A.V. Moholkar, S.S. Shinde, A.R. Babar, K.U. Sim, H.K. Lee, K.Y. Rajpure, P.S. Patil, C.H. Bhosale, J.H. Kim, Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown by PLD: Solar cells, *J. Alloys Comp.* 509 (2011) 7439–7446, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.074>.
- [66] A.V. Moholkar, S.S. Shinde, A.R. Babar, K.U. Sim, Y. Bin Kwon, K.Y. Rajpure, P.S. Patil, C.H. Bhosale, J.H. Kim, Development of CZTS thin films solar cells by pulsed laser deposition: Influence of pulse repetition rate, *Sol. Energy* 85 (2011) 1354–1363, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.03.017>.
- [67] D. Cahen, A. Kahn, Electron energetics at surfaces and interfaces: concepts and experiments, *Adv. Mater.* 15 (2003) 271–277, <https://doi.org/10.1002/adma.200390065>.
- [68] A. Benayad, H.-J. Shin, H.K. Park, S.-M. Yoon, K.K. Kim, M.H. Jin, H.-K. Jeong, J.C. Lee, J.-Y. Choi, Y.H. Lee, Controlling work function of reduced graphite oxide with Au-ion concentration, *Chem. Phys. Lett.* 475 (2009) 91–95, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.05.023>.
- [69] D.K. Kaushik, T.N. Rao, A. Subrahmanyam, Studies on the disorder in DC magnetron sputtered $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films grown in sulfide plasma, *Surf. Coatings Technol.* 314 (2017) 85–91, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.034>.
- [70] Y.F. Tay, H. Kaneko, S.Y. Chiam, S. Lie, Q. Zheng, B. Wu, S.S. Hadke, Z. Su, P.S. Bassi, D. Bishop, T.C. Sum, T. Minegishi, J. Barber, K. Domen, L.H. Wong, Solution-processed Cd-substituted CZTS photocathode for efficient solar hydrogen
- [72] S. Jäckle, M. Mattiza, M. Liebhaber, G. Brönstrup, M. Rommel, K. Lips, S. Christiansen, Junction formation and current transport mechanisms in hybrid n-Si/PEDOT:PSS solar cells, *Sci. Rep.* 5 (2015) 13008, <https://doi.org/10.1038/srep13008>.

III.4. ARTICLE 4: Photoconversion optimization of pulsed-laser-deposited p-CZTS/n-silicon nanowires heterojunction based photovoltaic devices

Optimisation de la photoconversion de dispositifs photovoltaïques constitués de films de CZTS déposés par ablation laser pulsée et de nanofils de silicium type n

Nanomaterials 2020, 10(7), 1393

DOI.org/10.3390/nano10071393

Dans ce travail, nous avons déposé par ALP des films de CZTS sur des nanostructures de Si (Si NWs : *Silicon nanowires*) pour former de nouveaux dispositifs PVs. Dans un premier temps, les nanofils de Si ont été élaborés par la méthode de gravure chimique assistée par métal (MACE : *Metal assisted chemical etching*). Pour cela, une fine couche métallique d'argent d'épaisseur ~24 nm a été déposée sur une face du substrat de Si monocristallin par l'évaporation thermique sous vide. Cette couche d'Ag, trop fine pour être continue, est formée de nanoparticules qui jouent le rôle de catalyseur pour la croissance de nanofils de Si. En effet, les substrats de Si/Ag ont été immergés dans une solution d'attaque : H₂O₂/HF/H₂O à température ambiante pendant des temps différents : 120, 180, 270 et 480 secondes, pour former des nanofils de Si de longueurs (L_{SiNWs}) 1,4, 2,2, 3,3 et 5,8 μm respectivement.

Les nanofils de Si ainsi obtenus ont été caractérisés par MEB et spectrophotomètre UV-Vis-NIR (réflectance). Les analyses par MEB ont montré que les nanofils de Si sont bien alignés et uniformément formés sur la surface de substrat. Alors que les analyses de réflectance, révèlent que ces nanofils présentent une réflexion plus faible que le silicium non nanostructuré (flat), l'absorbance en sera donc améliorée dans le domaine d'absorption des nanofils de Si. D'autre part, il a été montré que la réflexion diminue fortement en fonction de la longueur de nanofils.

Compte tenu des résultats de nos articles précédents, des films de CZTS d'épaisseur 490 nm ont été déposés par l'ALP sur les substrats de quartz et des nanofils de Si de différentes longueurs (L_{SiNWs}) sous les conditions optimales de dépôt (3 bandes de Zn, $T_{sub}=300$ °C). Enfin, et pour la première fois, des dispositifs PVs de type Al/n-SiNWs/p-CZTS/ITO ont été élaborés. Leurs performances PVs ont été évaluées en fonction de L_{SiNWs} . Les mesures $J-V$ ont montré une amélioration notable de performances PVs des dispositifs en augmentant la longueur L_{SiNWs} . et un optimum (PCE de 3,9 %, $V_{CO} = 400$ mV, $J_{CC} = 17,6$ mA/cm² et FF=55%.) est atteint pour une longueur de nanofils de 2,2 μm.

Dans une deuxième partie de cet article, nous avons fixé la longueur de nanofils ($L_{SiNWs} \approx 2,2\mu\text{m}$) et fait varier l'épaisseur de films de CZTS (T_{CZTS}) via la variation de nombre de tirs du laser (de 10.000 à 30.000 tirs). Les meilleurs performances PVs ont été obtenus avec une épaisseur T_{CZTS} de 540 nm, avec une efficacité de 5,5 %, $V_{CO}=400$ mV, $J_{CC}=26,3$ mA/cm², FF= 51,8 %.

Ce rendement constitue la meilleure performance obtenue jusqu'à présent avec du CZTS préparé par ALP et dépasse celui obtenu sur les dispositifs classiques (SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO/ITO/Ag/MgF₂).



Article

Photoconversion Optimization of Pulsed-Laser-Deposited p-CZTS/n-Si-Nanowires Heterojunction-Based Photovoltaic Devices

Zakaria Oulad Elhmaidi ^{1,2}, Mohammed Abd-Lefdil ² and My Ali El Khakani ^{1,*}

¹ Institut National de la Recherche Scientifique (INRS), Centre-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Blvd. Lionel-Boulet, Varennes, QC J3X-1S2, Canada; zakaria.elhmaidi@emt.inrs.ca

² MANAPASE, Physics Department, Faculty of Sciences, Université Mohammed V, P.B.1014 Rabat, Morocco; a-lefdil@fsr.ac.ma

* Correspondence: elkhakani@emt.inrs.ca

Received: 12 June 2020; Accepted: 9 July 2020; Published: 17 July 2020



Abstract: We report on the achievement of novel photovoltaic devices based on the pulsed laser deposition (PLD) of p-type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) layers onto n-type silicon nanowires (SiNWs). To optimize the photoconversion efficiency of these p-CZTS/n-SiNWs heterojunction devices, both the thickness of the CZTS films and the length of the SiNWs were independently varied in the (0.3–1.0 μm) and (1–6 μm) ranges, respectively. The kesterite CZTS films were directly deposited onto the SiNWs/Si substrates by means of a one-step PLD approach at a substrate temperature of 300 °C and without resorting to any post-sulfurization process. The systematic assessment of the PV performance of the ITO/p-CZTS/n-SiNWs/Al solar cells, as a function of both SiNWs' length and CZTS film thickness, has led to the identification of the optimal device characteristics. Indeed, an unprecedented power conversion efficiency (PCE) as high as ~5.5%, a V_{OC} of 400 mV, a J_{SC} of 26.3 mA/cm^2 and a FF of 51.8% were delivered by the devices formed by SiNWs having a length of 2.2 μm along with a CZTS film thickness of 540 nm. This PCE value is higher than the current record efficiency (of 5.2%) reported for pulsed-laser-deposited-CZTS (PLD-CZTS)-based solar cells with the classical SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO/ITO/Ag/MgF₂ device architecture. The relative ease of depositing high-quality CZTS films by means of PLD (without resorting to any post deposition treatment) along with the gain from an extended CZTS/Si interface offered by the silicon nanowires make the approach developed here very promising for further integration of CZTS with the mature silicon nanostructuring technologies to develop novel optoelectronic devices.

Keywords: Silicon nanowires; $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; CZTS; pulsed laser deposition; heterojunctions; solar cells

1. Introduction

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) is a p-type semiconductor that continues to be an attractive material for photovoltaic (PV) devices because of its suitable band gap in the visible (1.6–1.9 eV) [1,2] and its large absorption coefficient (over 10^4 cm^{-1}). The abundance and non-toxicity of the CZTS constituent elements make it a suitable candidate for the replacement of classical PV materials, such as CdTe and CuInGaSe_2 (CIGS), which suffer from the high cost and scarcity of Ga and In and also the toxicity of Cd. In addition to the PV field, CZTS has also been used for other innovative applications. For instance, Jiang et al. reported the use of CZTS as a photocathode for hydrogen production through water splitting [3]. CZTS was also used by Gour et al. to develop a self-powered photodetector device [4]. Finally, CZTS has been integrated as an effective inorganic hole transport layer (HTL) for perovskite-based solar cells, and showed a comparable behavior to the standard spiro MeOTAD HTL [5,6].

In the classical scheme, CZTS is basically integrated as an absorber layer in the rather complex SLG/Mo/p-CZTS/n-CdS/i-ZnO/ITO/Al multi-layered structure to fabricate solar cells, which have been shown to exhibit interesting PV performance [7–9]. However, the fabrication of this CZTS related multilayered architecture requires careful optimization of several laborious processing steps [10–12], namely: (i) post-sulfurization of the as-deposited CZTS layer, (ii) selective chemical treatment of CZTS surface (successive etching by KCN, NH₄OH and HCl solutions), (iii) chemical deposition of the CdS buffer layer followed by soft thermal treatment, (iv) CZTS/CdS interface engineering, and (v) sputter-deposition of a ZnO/ITO top window contact layer. This rather complex and multi-step processing calls for alternative approaches aimed at exploiting the optoelectronic properties of the p-type CZTS films through their direct association with an appropriate n-type material to form a p-n junction-based PV devices. From this perspective, n-type silicon arises as the natural and most promising candidate to be investigated because of its intrinsic properties and very mature and well-established technology.

So far, there have been few reports on the deposition of CZTS on Si substrates by means of sputtering [13], thermal evaporation [14], or spin coating [15,16] techniques. Following their deposition by these methods, the CZTS films have been sulfurized at high temperatures (≥ 500 °C) prior to their integration into solar cells. However, the power conversion efficiencies (PCE) of such p-CZTS/n-Si solar cells [13,15,16] remain substantially low (~1%), presumably because of the phase impurity and low crystallinity of CZTS thin films. It is also expected that the sulfurization of the CZTS films at annealing temperatures ≥ 500 °C can adversely affect the CZTS/Si interface because of the undesirable diffusion of Cu, Zn or Sn into Si, which leads to defect formation in Si [17,18]. To limit such a diffusion and its associated drawbacks, a thin layer of TiN (~25 nm-thick) has been proposed as an effective diffusion barrier to successfully mitigate the in-diffusion of CZTS elements into Si when the post sulfurization is done at 525 °C [19]. Therefore, the growth of high crystalline quality CZTS thin films onto Si substrates, with the desired composition and well-controlled interface at relatively low processing temperatures is highly desirable. In this regard, pulsed laser deposition (PLD) arises as a very promising technique for the growth of CZTS films with the right composition and crystalline structure at relatively low substrate temperatures. Indeed, PLD has been demonstrated to be highly effective for growing highly crystallized PbS nanoparticles at room temperature [20,21]. Moreover, the PLD offers the required process latitude to control the composition, microstructure and hence the optoelectronic properties of the produced thin films by almost independently adjusting the various PLD processing parameters, such as laser fluence, repetition rate, substrate temperature, background gas pressure, and the number of laser ablation pulses [22–24]. For the PLD of CZTS films, Vanalakar et al. have specifically underlined the great progress achieved in the PCE of pulsed-laser-deposited CZTS (PLD-CZTS)-based solar cells over the last few years [25]. Indeed, the first PLD-CZTS solar cell was reported by Moriya et al. in 2007 and exhibited a conversion efficiency of 1.7% [26]. Then, Moholkar et al. proposed a parameter optimization strategy that allowed them to increase significantly the PCE to 3.1% in 2011 [27], and to 4.1% in 2012 [28]. In 2017, Cazzaniga et al. reported a PCE of 5.2% [29], which is currently the highest PCE reported for PLD-CZTS solar cells; it is to be recalled here that even if the CZTS films were deposited by means of PLD, all those solar cells were fabricated according to the classical SLG/Mo/p-CZTS/n-CdS/i-ZnO/ITO/Al configuration. The impressive increase (tripling in a decade) in the PCE of CZTS-based solar cells clearly demonstrates the potential of the PLD approach for CZTS film growth. This motivated us to focus on the study and optimization of CZTS film growth on silicon substrates by means of PLD for p-CZTS/n-Si solar cells application. In a previous work [30], we identified 300 °C as a relatively low substrate temperature for growing single-phase kesterite CZTS on Si. Then, we integrated those PLD-CZTS films into p-CZTS/n-Si heterojunction solar cells and evaluated for the first time their PCE, which was found to be ~1.1% [31]. In a second step, the flexibility of the PLD approach enabled us to tune the Zn content of the PLD-CZTS films in situ by concomitantly ablating a stoichiometric CZTS target onto the surface of which a desired number of Zn-strips were affixed [32]. This original approach was shown to be effective in depositing PLD-CZTS films, at the

optimal temperature of 300 °C, with the desired metal ratios of $\frac{[Cu]}{([Zn]+[Sn])} = 0.85$ and $\frac{[Zn]}{[Sn]} = 1.16$, by adding three Zn-strips on the CZTS target. The integration of these films into p-CZTS/n-Si solar cells have doubled the PCE to a value of 2.2%.

All the CZTS/Si-based solar cells developed so far have been fabricated with silicon substrates with flat and smooth surfaces. We report here, for the first time, on the development of novel p-CZTS/n-Si heterojunction solar cells where the n-Si substrate consists of silicon nanowires (SiNWs). Replacing flat silicon by a nanostructured silicon (namely SiNWs) aims at enhancing the photoconversion properties of the p-CZTS/n-SiNWs PV devices through the hugely increased extent of the p-n junction between CZTS and SiNWs, as a result of the nanostructuring of Si. In addition, vertically aligned SiNWs are known to not only enhance the light harvesting efficiency of Si [33,34], but also to ensure a better charge transport by shortening their diffusion length [33,35].

By conducting systematic studies in which both the n-SiNWs' length and the PLD-CZTS film thickness were varied, we were able to identify the optimal experimental conditions leading to achieving efficient PLD-CZTS/n-SiNWs heterojunction solar cells exhibiting a PCE value as high as 5.5%. This PCE value is the highest ever reported for solar cells consisting of PLD-CZTS films in conjunction with n-silicon with a relatively simple processing.

2. Materials and Methods

The formation of SiNWs was achieved by means of a two-step metal-assisted chemical etching (MACE) of n-type (100) oriented silicon wafers (400 μm, 1–5 Ω/cm). Firstly, a ~25 nm-thick layer of silver was thermally evaporated onto the cleaned n-Si substrates to serve as a catalyst for the MACE. Subsequently, the Ag-coated Si wafers were immersed, at room temperature, in a chemical etching bath containing H₂O, HF (48%) and H₂O₂ (10%) with a volume ratio of (7:2:1). Different immersion durations were used in order to vary the SiNWs' length (L_{SiNWs}). The SiNWs were then rinsed in deionized water, dried gently with N₂ and immediately fixed on the substrate holder-heater, which was placed parallel to the CZTS target, at a distance of 6 cm, inside the PLD chamber. The PLD vacuum chamber was initially pumped to 10⁻² Torr with a dry-pump and then turbo-pumped to a working pressure of ~5 × 10⁻⁶ Torr. On the same substrate holder, n-Si flat substrates and quartz (1" × 1") slides along with the SiNWs/n-Si substrates were heated in situ at a substrate temperature (T_{sub}) of 300 °C and then coated concomitantly by a CZTS film. To deposit the CZTS films, a KrF excimer laser ($\lambda = 248$ nm, pulse duration = 15 ns, on-target intensity of ~2 × 10⁸ W/cm², repetition rate = 20 Hz) was focused at an incident angle of 45° onto a rotating 5 cm-diameter CZTS target surface onto which three Zn strips were affixed (corresponding to a Zn to CZTS surface ratio [$R_{Zn/CZTS}$] of 24%). The number of Zn strips to be added to the CZTS target in order to achieve the desired CZTS film composition was optimized in a previous study [32]. The thickness of the CZTS films was varied by increasing the number of laser pulses (N_{LP}) from 10,000 to 30,000 pulses. Prior to each deposition, the target surface was cleaned in situ by ablating its surface for 3 min while appropriately shielding the substrate holder from the laser ablation plume by a shutter. Finally, to fabricate the PV devices, a 150-nm thick ITO and 200 nm-thick Al layers were deposited by sputtering on CZTS and silicon, as front and back electrodes, respectively.

The crystalline structure and chemical bonding of the PLD-CZTS films were investigated by grazing angle X-ray diffraction (using an X'Pert ProX-ray diffractometer at a grazing incidence angle of 1.5°, and employing a Cu K α ($\lambda = 1.5418$ Å) radiation) and Raman spectroscopy (using a Renishaw-inVia spectrophotometer with two different excitation wavelengths of 532 and 785 nm, and at a constant laser power of 2.5 mW). The SiNWs' length, the thickness and morphology of the CZTS films were characterized by using a scanning electron microscope equipped with an integrated energy dispersive spectroscopy system (SEM-EDS Tescan Vega3 LMH). The same SEM was used in the EDS mode to determine the chemical composition of the CZTS films. The reflectance spectra of the SiNWs coated with CZTS as well as the transmittance spectra of CZTS films (deposited on quartz) were acquired by means of a UV-vis-NIR PerkinElmer Lambda-1050-spectrophotometer equipped with an integrating sphere. Electrical resistivity, carrier concentration, and mobility of the pulsed laser deposited CZTS

films were measured at room temperature by an ECOPIA Hall effect system (HMS 5500). Finally, the PV performance of the PLD-CZTS solar cells was assessed by systematically measuring their current density–voltage (J-V) characteristics with an Agilent B2901A unit, under a simulated sunlight (AM1.5) at an intensity of 100 mW/cm².

3. Results and Discussion

In addition to their deposition onto n-SiNWs, the CZTS films were concomitantly deposited onto flat Si and quartz substrates in order to investigate their structural and optoelectronic properties. Figure 1a shows a typical X-ray diffraction (XRD) spectrum of our PLD-CZTS films deposited on flat silicon (100) substrates, at $N_{LP} = 15,000$, which corresponds to a film thickness of ~ 490 nm. The observed XRD peaks are characteristic of the kesterite structure (JCPDS No. 026-0575). The very narrow and intense XRD peaks indicate the high crystallinity of the PLD-CZTS films, which seem to exhibit a preferred (112) orientation (with an average crystallite size of ~ 25 nm, as derived from the Scherrer formula [36]).

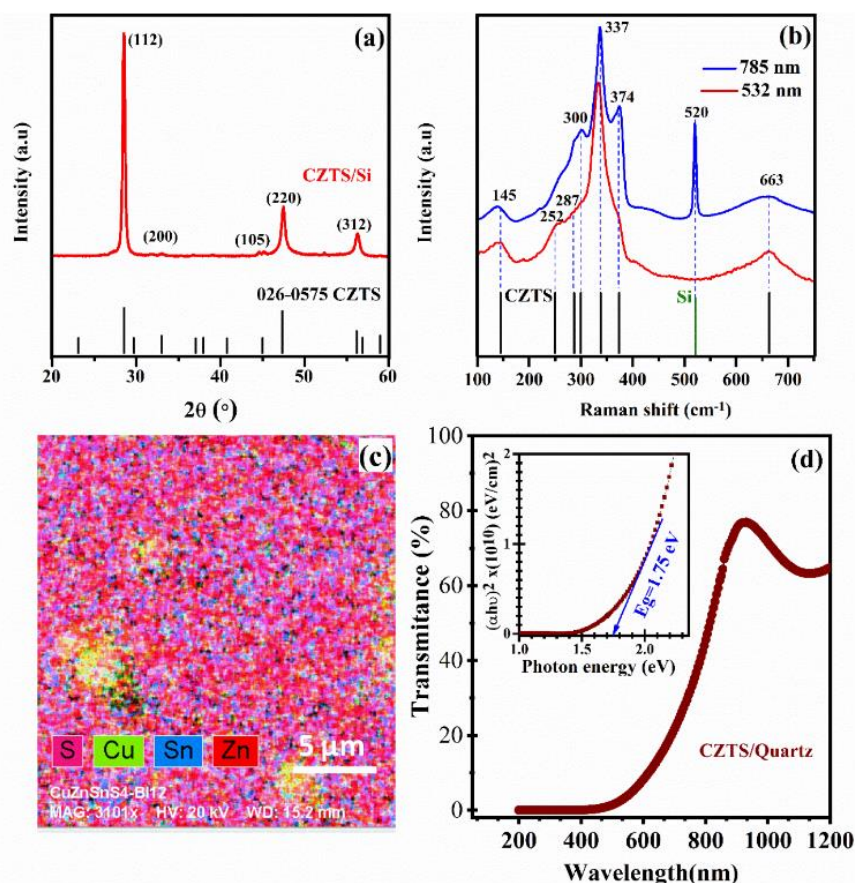


Figure 1. (a) Typical XRD pattern of a PLD-CZTS film deposited at $N_{LP} = 15000$ onto Si (100) substrates (the underlying tick marks indicate the XRD peak positions of the kesterite crystalline structure according to the JCPDS (26-0575) file); (b) Raman spectra of the same PLD-CZTS film at two excitation wavelengths (532 and 785 nm); (c) EDX mapping of the S, Cu, Sn and Zn elements forming the PLD-CZTS film; (d) UV-Vis Transmittance spectrum of the same PLD-CZTS film deposited on the optically transparent quartz substrate (the inset shows the corresponding Tauc plot from which a bandgap of 1.75 eV is deduced).

Since the XRD peaks positions of the kesterite phase can coincide with those of ZnS and CTS secondary phases, Raman spectroscopy is very convenient for unveiling the existence of such phases if they are really present in the sample. Thus, Raman spectroscopy measurements were performed on the PLD-CZTS films at two excitation wavelengths (532 and 785 nm). All the Raman peaks identified in Figure 1b are due to kesterite CZTS [37,38], and no peak associated with ZnS or CTS (particularly at the 785 nm Raman excitation line) is present. Thus, the XRD and Raman results confirm that our PLD-CZTS films consist of highly crystalline single-phase kesterite CZTS, which is shown here to be successfully grown by a one-step PLD deposition process without resorting to any annealing and/or sulfurization post-deposition treatment. Figure 1c shows the SEM-EDX elemental maps, which confirm a fairly homogenous distribution of the Cu, Zn, Sn and S elements in the PLD-CZTS film. The EDX derived atomic contents of Cu, Zn, Sn and S were found to be 24.2, 16.4, 11.7 and 47.7 at.%, respectively. Consequently, the metal content ratios of $\frac{[Cu]}{([Zn]+[Sn])}$ and $\frac{[Zn]}{[Sn]}$ were of ~0.86 and 1.40, respectively, indicating a Cu-poor and Zn-rich film composition, which is the desired one for high-efficiency CZTS PV devices [39]. It is important to note, here, that we have purposely added Zn-strips onto the CZTS target surface in order to achieve the targeted Zn content of the PLD-CZTS films [32]. The UV-Vis transmittance spectrum of the 490 nm thick PLD-CZTS films is shown in Figure 1d. The corresponding optical-absorption coefficient (α) is estimated to be of $\sim 0.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ around the 500 nm light wavelength. The optical bandgap (E_g) of these PLD-CZTS films was derived from the standard Tauc plot [$(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$], and found to be of ~1.75 eV (as displayed in the inset of Figure 1d). Finally, the electrical properties of these PLD-CZTS films were examined by Hall effect measurements and their electrical resistivity, hole concentration and mobility were found to be of $7.0 \Omega \cdot \text{cm}$, $7.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and $11.8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, respectively. Therefore, our PLD-CZTS films have appropriate structural and optoelectronic properties for PV application [39].

To investigate, first, the effect of the SiNWs' length on the PV performance of the p-CZTS/n-SiNWs heterojunctions, we arbitrarily fixed the thickness of the CZTS films to ~490 nm. Thus, the length of the SiNWs (L_{SiNWs}) was varied by adjusting the etching time during the MACE process. For MACE etching times of 120, 180, 270 and 480 s, the average lengths of the SiNWs were of ~1.4, 2.2, 3.3 and 5.8 μm , respectively, while their diameter typically lies in the (60 ± 5) to (25 ± 3) nm range (the longer is the etching time, the thinner is the SiNW diameter and the more porous is the SiNWs array). To assess, as accurately as possible, the effect of etching time on the SiNWs average length, several dozen SEM images were taken from four different etching sets (for a given etching time). The average length for each etching time was found to vary slightly from one sample/set to another, reflecting thus a certain variability in the MACE process. Nevertheless, we found that the statistical variability in the SiNW length lies within an average uncertainty of $\pm 6\%$. Typical cross-sectional and top SEM views of the as-produced SiNWs are presented in Figure 2a,b, respectively, for a MACE etching time of 180 s. The SiNWs are seen to form homogeneously onto the Si wafer, and to well-align vertically, with a regular length of $(2.20 \pm 0.15) \mu\text{m}$. It is worth noting that very few samples (~5% of the total) were found to have the SiNWs stripped away or scratched in places (those samples were eliminated, and only those having their full surface uniformly covered with the nanowires were used to deposit the CZTS films).

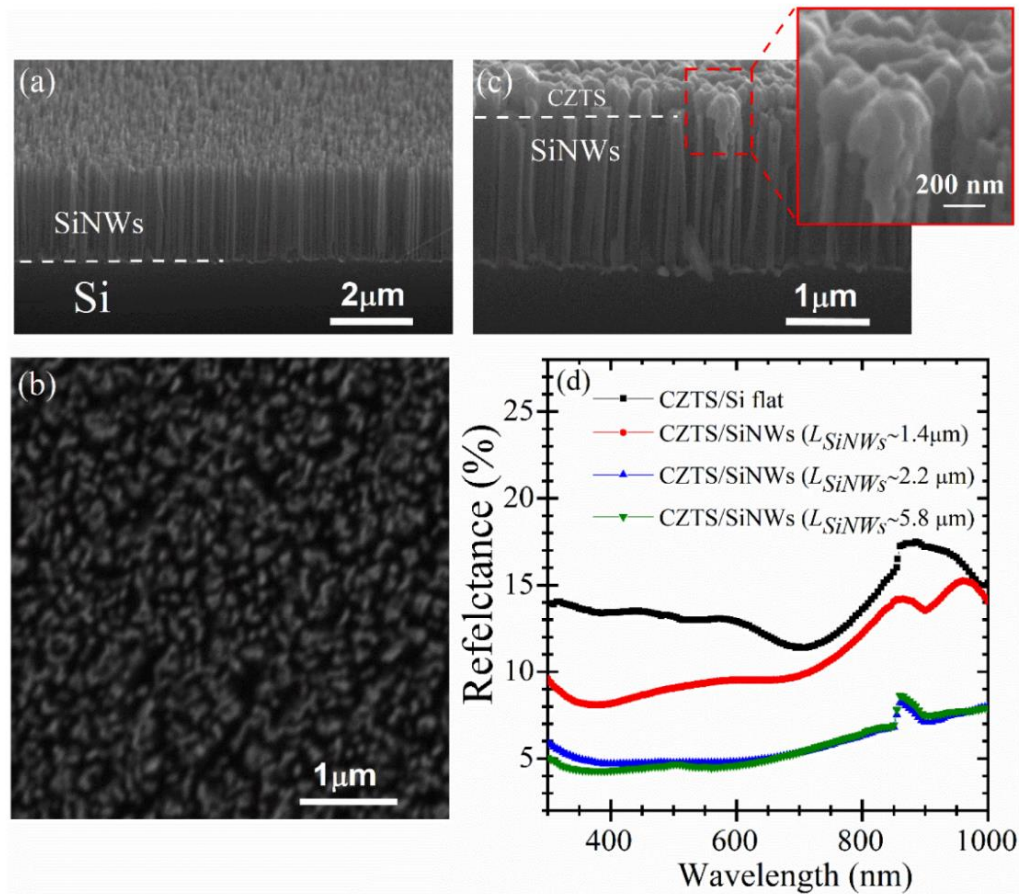


Figure 2. (a,b) Top and cross-section SEM images of vertically aligned SiNWs formed after 180 s of MACE on n-Si(100) wafer; (c) Cross-sectional SEM view of the CZTS/SiNWs heterostructure (the inset image shows a zoomed area of the CZTS/SiNWs interface); (d) The reflectance spectra of CZTS films deposited either on flat-Si or on SiNWs with different lengths ($L_{SiNWs} = 1.4, 2.2$ and $5.8 \mu\text{m}$).

To form the p-CZTS/n-SiNWs heterojunction, the PLD-CZTS film was deposited on the top of the SiNWs layer, as shown in Figure 2c. A zoomed image of the CZTS/SiNWs interface (inset of Figure 2c) clearly shows that the SiNWs are conformally coated by the CZTS film on their tops and on their side facets (up to a certain depth which remains well within the upper half of the SiNWs' length). This inter-penetration between CZTS and SiNWs is interesting, as it increases the interfacial extent of the p-n junction and also shortens the pathway for photocharge collection. Figure 2d compares the reflectance spectra of the PLD-CZTS films deposited onto both flat silicon and SiNWs with different L_{SiNWs} . First of all, it is clearly seen that the nanostructuring of the underlying Si surface (transforming the flat-Si into SiNWs) leads to a significant decrease of the reflectance of the CZTS films over all the investigated (300–1000 nm) spectral range. Secondly, when L_{SiNWs} is increased, the reflectance diminishes and reaches its minimum for $L_{SiNWs} \geq 2.2 \mu\text{m}$. For example, the reflectance (at 550 nm) of the CZTS-coated-SiNWs samples decreases from ~14% to ~5% when L_{SiNWs} is increased from 0 (flat-Si) to 2.2 μm . This significant reduction of the reflectance is primarily related to the nanostructured morphology of the underlying SiNWs that enhances light trapping [33,40]. In fact, the antireflection property of SiNWs has been explained by the fact that when the nanowire diameters (in the 25–60 nm range as in the present case) are smaller than the light wavelength, they create a sort of subwavelength structure which behaves like an antireflecting surface [41]. Moreover, Striemera et al. [42] reported that tapered nanowires/nanocones can enhance optical absorption, as they can be considered as an effective

medium with a gradual change in refractive index that accompanies the gradual change in SiNWs diameter from the top to their bottom.

To fabricate the solar cells, a 200 nm-thick Al layer (back-contact) and 150 nm-thick ITO discs (front transparent contact) were sputter-deposited on the back of n-silicon substrates and on the top of the p-CZTS, respectively, as depicted in Figure 3a, which illustrates the structure of our PV devices. This p-CZTS/n-SiNWs heterojunction architecture provides the advantage of being relatively straightforward and does not require complex processing, as in the case of the classical SLG/Mo/p-CZTS/n-CdS/i-ZnO/ITO/Al multi-layered structure. Figure 3b shows the current density–voltage (J–V) characteristics, measured under simulated sunlight (AM1.5), of our typical p-CZTS/n-SiNWs PV-devices prepared with SiNWs length of $\sim 2.2 \mu\text{m}$, and compared to the CZTS/Flat-Si reference device (without any Si nanostructuring). From the J–V curves, it can be clearly seen that the overall PV performance of the device has been significantly enhanced after the nanostructuring of Si. Indeed, the flat Si-based devices show a poor PCE of 0.60%, while the CZTS/n-SiNWs ones (with L_{SiNWs} of $\sim 2.2 \mu\text{m}$) exhibit a significantly higher PCE of 3.9%. Figure 3c–f summarizes the effects of the SiNWs lengths on the solar cell parameters, namely power conversion efficiency (PCE), open circuit voltage (V_{OC}), short circuit current density (J_{SC}), fill factor (FF), series resistance (R_{S}) and shunt resistance (R_{sh}) of the fabricated devices.

As a general trend, the J_{SC} is seen to increase monotonically with increasing L_{SiNWs} (Figure 3c), this could be attributed to the increasing light trapping and its subsequent absorption as the length of the SiNWs increases, which would lead to more photogenerated carriers and ultimately to a higher produced photocurrent. Astonishingly, the J_{SC} at $L_{\text{SiNWs}} = 1.4 \mu\text{m}$ is found to be as high as that measured at $L_{\text{SiNWs}} = 5.8 \mu\text{m}$. Even if we do not have a clear-cut interpretation for such a behavior, we cannot exclude the possibility of some leakage current that can contribute to increase the measured photocurrent. This is consistent with the fact that the overall PCE of the devices (at $L_{\text{SiNWs}} = 1.4 \mu\text{m}$) remains relatively low even if their associated J_{SC} is unexpectedly high. In fact, Figure 3c summarizes the PCE variation of the CZTS/n-SiNWs-based devices as a function of L_{SiNWs} . It is clearly seen that the PCE of the CZTS/n-SiNWs devices increases as the SiNWs' length is increased and reaches a maximum of 3.9% for $L_{\text{SiNWs}} = 2.2 \mu\text{m}$ and then decreases for longer SiNWs ($L_{\text{SiNWs}} \geq 3.3 \mu\text{m}$). This length dependence of the SiNWs on the PCE is consistent with that of both V_{OC} and FF (Figure 3e). Indeed, the maximum values of both V_{OC} and FF (of 400 mV and 55%, respectively) were also obtained for $L_{\text{SiNWs}} = 2.2 \mu\text{m}$. The significant decrease of the FF from 55% to 27% when L_{SiNWs} was increased from 2.2 to 5.8 μm can be particularly assigned to the series resistance (R_{S}) of the devices, which is found to increase from ~ 3 to $7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Inversely, when L_{SiNWs} is increased from 2.2 to 5.8 μm , the shunt resistance of the devices decreases from ~ 143 to $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$. All these above-discussed results show that the photo-electrical behavior of the CZTS/n-SiNWs PV devices is significantly affected by the length of the SiNWs. More interestingly, the present study enabled us to point out the existence of an optimum length, namely $L_{\text{SiNWs}} = 2.2 \mu\text{m}$, that yields the maximum PCE of 3.9%. The existence of such an optimal SiNWs length can be interpreted as the best trade-off between the highest light trapping and absorption (which is favored by longer SiNWs) and the most efficient collection of the generated photocharges (which is more secured by shorter SiNWs). As a matter of fact, it has been demonstrated that the minority carrier lifetime in MACE produced SiNWs significantly decreases as the length of SiNWs is increased (for instance, it decreases from 62 to 38 μs when L_{SiNWs} is increased from ~ 2 to $\sim 6 \mu\text{m}$) [43].

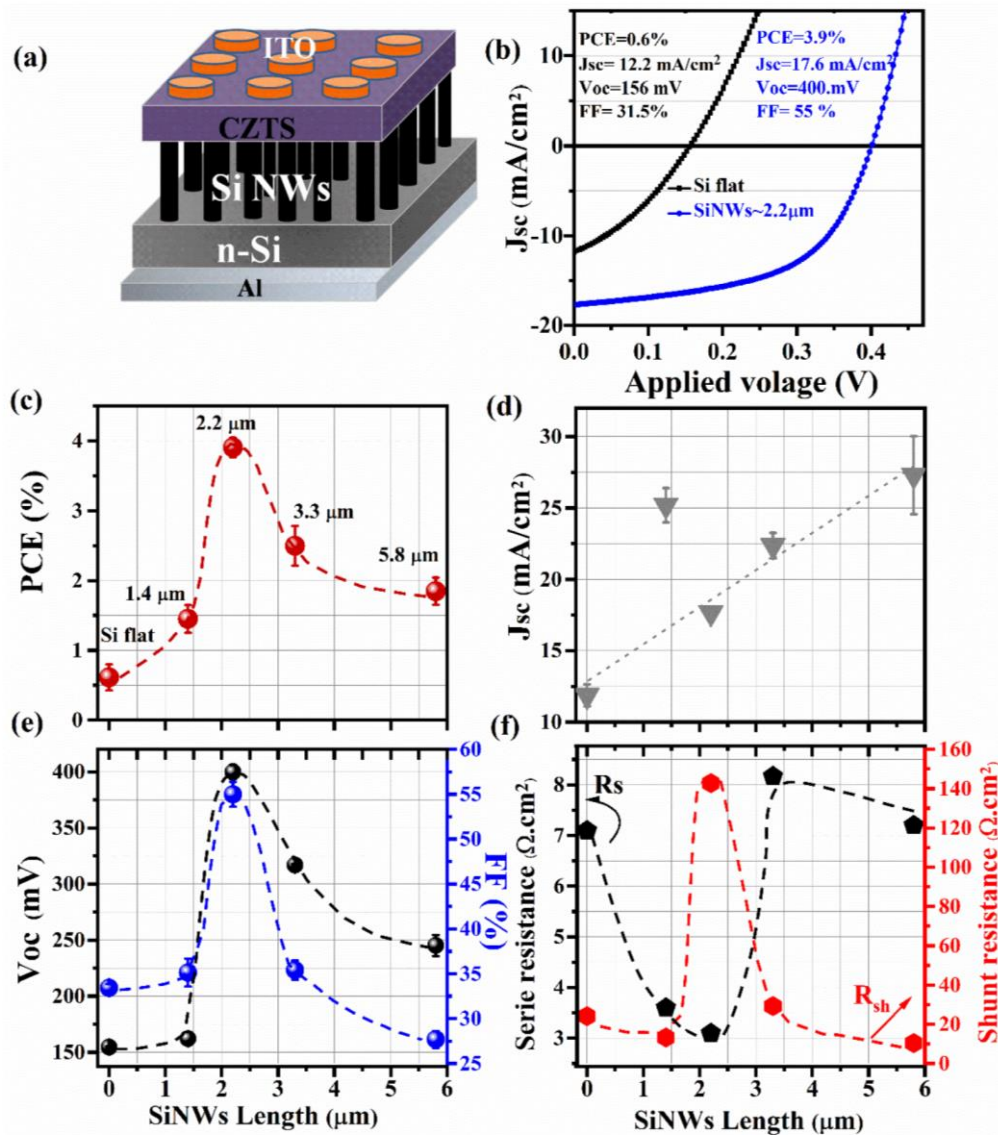


Figure 3. (a) Schematic architecture of the ITO/p-CZTS/n-SiNWs/Al solar cell. (b) Typical J-V characteristics of the fabricated devices (the blue curve is for CZTS/SiNWs devices and the black one is for CZTS/flat-Si ones). (c–f) Length dependence of SiNW on the average photovoltaic performances (PCE, J_{sc} , V_{oc} , FF, and R_s , R_{sh}) of the CZTS/SiNWs devices. The error bars represent measurement fluctuations from different devices.

In an effort to further increase the PCE of our p-CZTS/n-SiNWs devices, we fixed the SiNWs length at the above-determined optimal value of $L_{SiNWs} \sim 2.2 \mu\text{m}$, and varied the CZTS film thickness (T_{CZTS}). Thus, CZTS films with T_{CZTS} values of 325, 490, 540, 620 and 980 nm were deposited simultaneously onto n-SiNWs ($L_{SiNWs} \sim 2.2 \mu\text{m}$) and quartz substrates by varying the number of laser pulses (N_{LP}) from 10,000 to 30,000 pulses. The thickness of the CZTS films was systematically measured on several cross-sectional SEM images of each sample. Figure 4a depicts the thickness variation of the CZTS films as a function of N_{LP} . The CZTS film thickness is seen to increase almost linearly with N_{LP} (or deposition time) with an average deposition rate of $0.032 \pm 0.004 \text{ nm}/\text{laser pulse}$. This is rather consistent with the pulsed nature of the laser ablation process, which tends to grow the films in a cumulative way pulse after pulse. Figure 4b shows the optical transmittance spectra of CZTS films deposited onto

quartz substrates for the different thicknesses. It is clearly seen that the onset of absorption of the CZTS redshifts to higher wavelengths as T_{CZTS} is increased from 325 to 980 nm. Their corresponding Tauc plots (inset of Figure 4b) consistently confirms the decrease of the bandgap of the PLD-CZTS films (from 1.8 to 1.6 eV) as their thickness is increased (from 325 to 980 nm, respectively). Such a bandgap decrease with film thickness has already been reported for chemically synthesized CZTS films [44]. In fact, the density of structural defects in CZTS films tends to increase as they get thicker, which would populate the gap with localized states near the valence band. Those localized states may merge with the band edge, resulting in the observed narrowing of the bandgap [45].

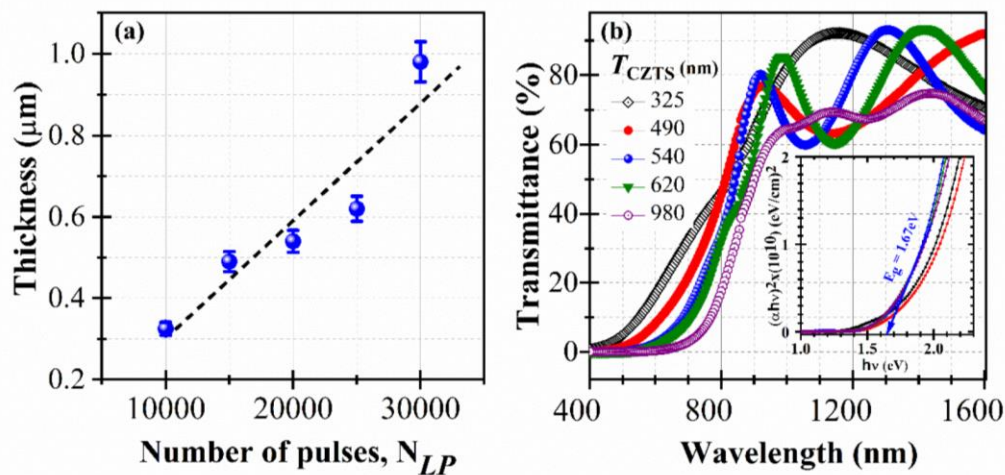


Figure 4. (a) Variation of thickness of the PLD-CZTS films as a function of the used N_{LP} ; (b) Optical transmittance spectra of the PLD-CZTS films with their associated Tauc plots (inset) for the various film thicknesses ranging from 325 to 980 nm.

CZTS films with different thicknesses were integrated into solar cells (with the same architecture depicted in Figure 3a), and their PV performance was systematically investigated. Figure 5a–e depicts the J-V characteristics of the devices and their associated PV parameters as a function of T_{CZTS} . It can be clearly seen from the J-V curves that CZTS thickness has a significant effect on the solar cells' performance. For the thinnest CZTS films ($T_{CZTS} = 325$ nm), the devices exhibited poor performance, with a PCE value of $\sim 0.4\%$. As T_{CZTS} increased, both J_{SC} and PCE were found to increase until they reached their maximum values (26.3 mA/cm^2 and 5.5% , respectively) around the CZTS thickness of $T_{CZTS} = 540$ nm, and then drop for thicker films down to 13.8 mA/cm^2 and 2.3% , respectively, for the thickest CZTS films ($T_{CZTS} \sim 980$ nm); see Figure 5b,c. On the other hand, Figure 5d,e exhibits similar T_{CZTS} dependences, where both V_{OC} and FF are seen to increase abruptly (from 150 to 400 mV and from 29% to 55%, respectively) when T_{CZTS} is increased from 325 to ~ 500 nm and then decrease very slowly to reach ~ 350 mV and $\sim 50\%$, respectively, for the thickest films ($T_{CZTS} = 980$ nm). These results clearly indicate $T_{CZTS} \sim 540$ nm to be the optimal CZTS film thickness, which yields the highest PCE in our CZTS/SiNWs PV devices. The existence of an optimal T_{CZTS} that maximizes the PCE can be interpreted as the thickness that offers the highest light absorption while not hindering the collection of generated photocharges. For thinner CZTS films, the conformal coating of the SiNWs may not be complete (limiting thereby the extent of the 3D p-n junction between p-CZTS and n-Si) and only a part of the incoming photons can be absorbed and efficiently converted at the junction. For CZTS thick films (≥ 620 nm), at least two mechanisms can concur to limit the photoconversion efficiency. Firstly, more photons are absorbed in a thick film, but only some of them can reach the space charge zone at the CZTS/Si interface, since the light penetration depth ($L_D = 1/\alpha$) for the longest absorbable wavelengths is ~ 420 nm (this value can be calculated by considering an α value of $\sim 0.238 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ at 730 nm; 730 nm being the longest wavelength that can be absorbed by the PLD-CZTS films having a bandgap

of ~ 1.7 eV). Shorter wavelengths (≤ 730 nm) are naturally absorbed at smaller L_D values. Secondly, the thicker the films are, the higher the chances are for the generated photocharges to recombine before reaching the collecting electrodes (the minority carrier-diffusion length in CZTS is of ~ 350 nm [46,47]). Therefore, there is a trade-off between increasing the light absorption (thicker CZTS films with smaller bandgap) and securing photocharge collection (thinner films where the density of structural defects is lesser), which appears to be achieved in our case at the optimal CZTS film thickness of ~ 540 nm, which yielded the highest PCE of 5.5%. This PCE is the highest value reported so far for PLD-CZTS-based solar cells.

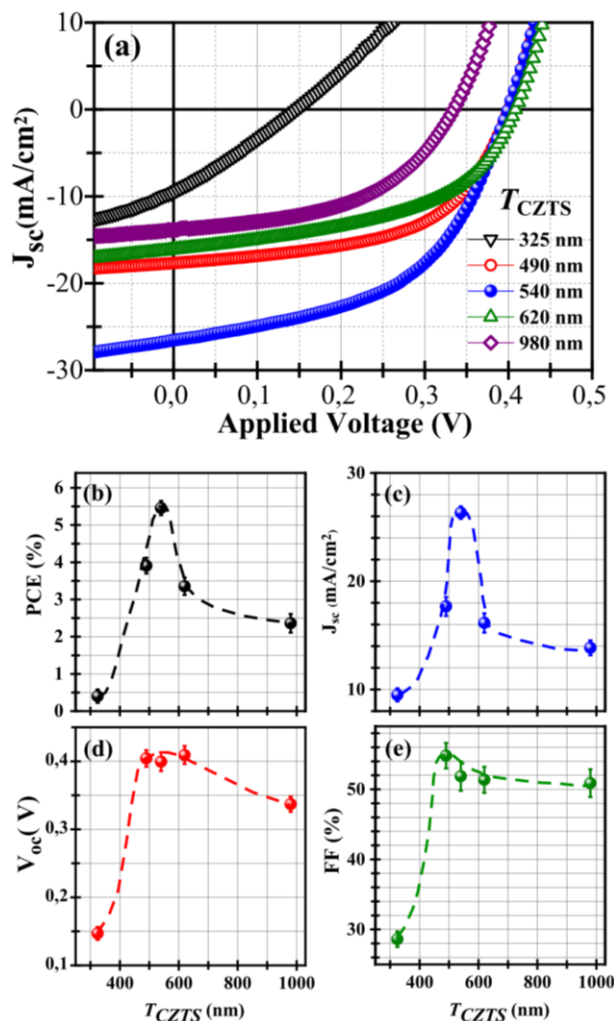


Figure 5. (a) J-V characteristics of the CZTS/SiNWs PV-devices as a function of the CZTS film thickness (T_{CZTS}); (b–e) T_{CZTS} dependence of the PV parameters (PCE, J_{sc} , V_{oc} and FF) of the CZTS/SiNWs solar cells.

Indeed, Figure 6 shows the PCE improvement achieved over the last decade by using exclusively pulsed-laser-deposited CZTS films. Indeed, the PCE of PLD-CZTS-based solar cells has been increased from 1.75% in 2007 [26] to 5.5% in the present work. It is worth underscoring that because of the very scarce literature on the subject of PLD-CZTS-based solar cells, the PCE comparison is performed here simply on the basis of where PLD-CZTS films were used as a p-type material to form solar cells and compare their overall PCE regardless of the n-type material or device configuration

used. As such, Figure 6 summarizes the state-of-the-art of the PCE of PLD-CZTS films-based solar cells, with all device configurations combined. In fact, except for our present work, all the PLD-CZTS films were integrated into solar cells with the classical multilayer complex structure, that is, SLG/Mo/MoS₂/p-CZTS/n-CdS/i-ZnO/ITO/Al [26–29]. Thus, the originality of the present study lies not only in the slight improvement of the PCE (reaching 5.5%), but most importantly in the relative simplicity of fabrication of our CZTS/SiNWs devices, which is based on the direct PLD deposition of a CZTS layer onto SiNWs formed on the standard silicon substrates without resorting to any annealing, post-deposition treatment, and/or complex multilayer device management. This work thereby opens new avenues for the further development of highly efficient PV devices based on the conjunction of PLD-CZTS films with the mature silicon technology.

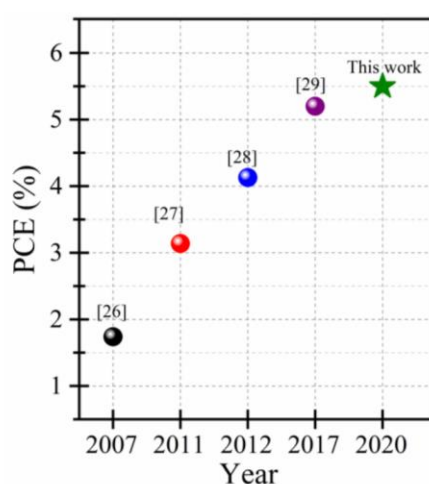


Figure 6. Progress achieved in the power conversion efficiency for PLD-CZTS-based solar cells over the (2007–2020) time period. The green star corresponds to the average PCE achieved in this work.

4. Conclusions

We proposed an original concept of p-CZTS/n-SiNWs heterojunction solar cells based on the direct pulsed laser deposition of CZTS films onto vertically aligned silicon nanowires. Compared to the standard multilayered (SLG/Mo/MoS₂/p-CZTS/n-CdS/i-ZnO/ITO/Al) solar cell architecture, our approach stands out due to its relative ease of device fabrication, while capitalizing on the well-established silicon technology options and yet achieving the highest PCE to date. By separately investigating the effects of both the SiNWs' length and the CZTS film thickness in the performance of CZTS/SiNWs PV devices, we were able to identify the optimal device characteristics (i.e., L_{SiNWs} ~2.2 μ m and T_{CZTS} ~540 nm, respectively) that yielded the highest PCE value (~5.5%) ever reported for PLD-CZTS-based solar cells. This optimal SiNWs length and CZTS thickness are thought to correspond to the best conditions that maximize the light absorption in the devices while still ensuring an efficient transport of the generated photocharges to the collecting electrodes with a minimum of recombinations. Finally, in addition to the record PCE achieved here, most important is the demonstration of the potential of combining the mature silicon technology (particularly through the nanostructuring of silicon used here) with the one-step PLD deposition (in contrast to multi-processing steps required in classical multi-layered CZTS solar cells) of CZTS recently developed in our laboratory [32] to achieve high-performance CZTS/SiNWs photovoltaic devices.

Author Contributions: Conceptualization, M.A.-L. and M.A.E.K.; Data curation, Z.O.E. and M.A.E.K.; Investigation, Z.O.E., M.A.-L. and M.A.E.K.; Methodology, Z.O.E. and M.A.E.K.; Supervision, M.A.-L. and M.A.E.K.; Writing—original draft, Z.O.E.; Writing—review & editing, M.A.-L. and M.A.E.K. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Acknowledgments: The authors would like to acknowledge the financial support from the Natural Science and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, from les Fonds de Recherche du Québec—Nature et Technologies (FRQNT) of Québec, from the PPR program of the MESRSFC (Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche Scientifique et de la Formation des Cadres) of Morocco and from PF7 EUROSUNMED project under grant agreement N° 608593.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Ford, G.M.; Guo, Q.; Agrawal, R.; Hillhouse, H.W. Earth Abundant Element $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ Nanocrystals for Tunable Band Gap Solar Cells: 6.8% Efficient Device Fabrication. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2626–2629. [[CrossRef](#)]
2. Kim, I.; Kim, K.; Oh, Y.; Woo, K.; Cao, G.; Jeong, S.; Moon, J. Bandgap-Graded $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ Thin-Film Solar Cells Derived from Metal Chalcogenide Complex Ligand Capped Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 3957–3965. [[CrossRef](#)]
3. Jiang, F.; Gunawan, L.; Harada, T.; Kuang, Y.; Minegishi, T.; Domen, K.; Ikeda, S. Pt/ In_2S_3 /CdS/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film as an Efficient and Stable Photocathode for Water Reduction under Sunlight Radiation. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13691–13697. [[CrossRef](#)]
4. Gour, K.S.; Bhattacharyya, B.; Singh, O.P.; Yadav, A.K.; Husale, S.; Singh, V.N. Nanostructured $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin film for self-powered broadband photodetection. *J. Alloy. Compd.* **2018**, *735*, 285–290. [[CrossRef](#)]
5. Patel, S.B.; Patel, A.H.; Gohel, J.V. A novel and cost effective CZTS hole transport material applied in perovskite solar cells. *CrystEngComm* **2018**, *20*, 7677–7687. [[CrossRef](#)]
6. Zhou, Z.; Deng, Y.; Zhang, P.; Kou, D.; Zhou, W.; Meng, Y.; Yuan, S.; Wu, S. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Quantum Dots as Hole Transport Material for Enhanced Charge Extraction and Stability in All-Inorganic CsPbBr_3 Perovskite Solar Cells. *Sol. RRL* **2019**, *3*, 1800354. [[CrossRef](#)]
7. Kauk-Kuusik, M.; Li, X.; Pilvet, M.; Timmo, K.; Mikli, V.; Kaupmees, R.; Danilson, M.; Grossberg, M. Nano-scale sulfurization of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ crystal surface for photovoltaic applications. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 24884–24890. [[CrossRef](#)]
8. Wang, W.; Chen, G.; Cai, H.; Chen, B.; Yao, L.; Yang, M.; Chen, S.; Huang, Z. The effects of SnS_2 secondary phases on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells: A promising mechanical exfoliation method for its removal. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 2995–3004. [[CrossRef](#)]
9. Sun, K.; Yan, C.; Huang, J.; Liu, F.; Li, J.; Sun, H.; Zhang, Y.; Cui, X.; Wang, A.; Fang, Z.; et al. Beyond 10% efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells enabled by modifying the heterojunction interface chemistry. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 27289–27296. [[CrossRef](#)]
10. Li, W.; Chen, J.; Yan, C.; Liu, F.; Hao, X. Transmission electron microscopy analysis for the process of crystallization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ film from sputtered Zn/CuSn precursor. *Nanotechnology* **2014**, *25*, 195701. [[CrossRef](#)]
11. Foncrose, V.; Persello, J.; Puech, P.; Chane-Ching, J.Y.; Lagarde, D.; Balocchi, A.; Marie, X. Chemical insights into the formation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films from all-aqueous dispersions for low-cost solar cells. *Nanotechnology* **2017**, *28*, 445709. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Momose, N.; Htay, M.T.; Mikoshiba, N.; Hashimoto, Y.; Ito, K. Effects of Na_2S treatment and post-annealing on Sn-rich $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2020**, *59*, SCCD03. [[CrossRef](#)]
13. Xu, J.; Yang, Y.; Cao, Z.; Xie, Z. Preparations of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ /Si heterojunctions on silicon substrates by sputtering. *Optik* **2016**, *127*, 1567–1571. [[CrossRef](#)]
14. Shin, B.; Zhu, Y.; Gershon, T.; Bojarczuk, N.A.; Guha, S. Epitaxial growth of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ on a Si(001) substrate by thermal co-evaporation. *Thin Solid Films* **2014**, *556*, 9–12. [[CrossRef](#)]
15. Sheng, X.; Wang, L.; Tian, Y.; Luo, Y.; Chang, L.; Yang, D. Low-cost fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films for solar cell absorber layers. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2013**, *24*, 548–552. [[CrossRef](#)]
16. Yeh, M.Y.; Lei, P.H.; Lin, S.H.; Yang, C. Da Copper-Zinc-Tin-Sulfur thin film using spin-coating technology. *Materials* **2016**, *9*, 526. [[CrossRef](#)]
17. Song, N.; Young, M.; Liu, F.; Erslev, P.; Wilson, S.; Harvey, S.P.; Teeter, G.; Huang, Y.; Hao, X.; Green, M.A. Epitaxial $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film on Si (111) 4° substrate. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 252102. [[CrossRef](#)]

18. Song, N.; Green, M.A.; Huang, J.; Hu, Y.; Hao, X. Study of sputtered $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films on Si. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *459*, 700–706. [[CrossRef](#)]
19. Hajjifarassar, A.; Martinho, F.; Stulen, F.; Grini, S.; López-Mariño, S.; Espíndola-Rodríguez, M.; Döbeli, M.; Canulescu, S.; Stamate, E.; Gansukh, M.; et al. Monolithic thin-film chalcogenide–silicon tandem solar cells enabled by a diffusion barrier. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2020**, *207*, 110334. [[CrossRef](#)]
20. Ka, I.; Le Borgne, V.; Ma, D.; El Khakani, M.A. Pulsed Laser Ablation based Direct Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotube/PbS Quantum Dot Nanohybrids Exhibiting Strong, Spectrally Wide and Fast Photoresponse. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6289–6294. [[CrossRef](#)]
21. Ka, I.; Le Borgne, V.; Fujisawa, K.; Hayashi, T.; Kim, Y.A.; Endo, M.; Ma, D.; El Khakani, M.A. Multiple exciton generation induced enhancement of the photoresponse of pulsed-laser-ablation synthesized single-wall-carbon-nanotube/PbS-quantum-dots nanohybrids. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 20083. [[CrossRef](#)]
22. Ojeda, G.-P.A.; Döbeli, M.; Lippert, T. Influence of Plume Properties on Thin Film Composition in Pulsed Laser Deposition. *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5*, 1701062. [[CrossRef](#)]
23. Brassard, D.; El Khakani, M.A. Pulsed-laser deposition of high- k titanium silicate thin films. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 054912. [[CrossRef](#)]
24. Ka, I.; Ma, D.; El Khakani, M.A. Tailoring the photoluminescence of PbS-nanoparticles layers deposited by means of the pulsed laser ablation technique. *J. Nanopartic. Res.* **2011**, *13*, 2269–2274. [[CrossRef](#)]
25. Vanalakar, S.A.; Agawane, G.L.; Shin, S.W.; Suryawanshi, M.P.; Gurav, K.V.; Jeon, K.S.; Patil, P.S.; Jeong, C.W.; Kim, J.Y.; Kim, J.H. A review on pulsed laser deposited CZTS thin films for solar cell applications. *J. Alloy. Compd.* **2015**, *619*, 109–121. [[CrossRef](#)]
26. Moriya, K.; Tanaka, K.; Uchiki, H. Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cell prepared by pulsed laser deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, 5780–5781. [[CrossRef](#)]
27. Moholkar, A.V.; Shinde, S.S.; Babar, A.R.; Sim, K.U.; Lee, H.K.; Rajpure, K.Y.; Patil, P.S.; Bhosale, C.H.; Kim, J.H. Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown by PLD: Solar cells. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 7439–7446. [[CrossRef](#)]
28. Moholkar, A.V.; Shinde, S.S.; Agawane, G.L.; Jo, S.H.; Rajpure, K.Y.; Patil, P.S.; Bhosale, C.H.; Kim, J.H. Studies of compositional dependent CZTS thin film solar cells by pulsed laser deposition technique: An attempt to improve the efficiency. *J. Alloys Compd.* **2012**, *544*, 145–151. [[CrossRef](#)]
29. Cazzaniga, A.; Crovetto, A.; Yan, C.; Sun, K.; Hao, X.; Ramis Estelrich, J.; Canulescu, S.; Stamate, E.; Pryds, N.; Hansen, O.; et al. Ultra-thin $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell by pulsed laser deposition. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2017**, *166*, 91–99. [[CrossRef](#)]
30. Pandiyan, R.; Oulad Elhmaidi, Z.; Sekkat, Z.; Abd-lefdil, M.; El Khakani, M.A. Reconstructing the energy band electronic structure of pulsed laser deposited CZTS thin films intended for solar cell absorber applications. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *396*, 1562–1570. [[CrossRef](#)]
31. Elhmaidi, Z.O.; Pandiyan, R.; Abd-Lefdil, M.; El Khakani, M.A. Pulsed Laser Deposition of CZTS Thin Films, Their Thermal Annealing and Integration Into n-Si/CZTS Photovoltaic Devices. In Proceedings of the International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), Marrakech, Morocco, 14–17 November 2016.
32. Elhmaidi, Z.O.; Pandiyan, R.; Abd-Lefdil, M.; Saucedo, E.; El Khakani, M.A. In-situ tuning of the zinc content of pulsed-laser-deposited CZTS films and its effect on the photoconversion efficiency of p-CZTS/n-Si heterojunction photovoltaic devices. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *507*, 145003. [[CrossRef](#)]
33. Fan, G.; Zhu, H.; Wang, K.; Wei, J.; Li, X.; Shu, Q.; Guo, N.; Wu, D. Graphene/Silicon Nanowire Schottky Junction for Enhanced Light Harvesting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 721–725. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Convertino, A.; Cuscunà, M.; Martelli, F. Optical reflectivity from highly disordered Si nanowire films. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 355701. [[CrossRef](#)]
35. Garnett, E.C.; Yang, P. Silicon Nanowire Radial p–n Junction Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9224–9225. [[CrossRef](#)]
36. Scherrer, P. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. *Math. Phys. Kl.* **1918**, *1918*, 98–100.
37. Guc, M.; Levchenko, S.; Bodnar, I.V.; Izquierdo-Roca, V.; Fontane, X.; Volkova, L.V.; Arushanov, E.; Pérez-Rodríguez, A. Polarized Raman scattering study of kesterite type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 19414. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

38. Mai, D.-L.; Park, H.-J.; Choi, I.-H. Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ crystals by the directional freezing method with an induction heater. *J. Cryst. Growth* **2014**, *402*, 104–108. [[CrossRef](#)]
39. Giraldo, S.; Jehl, Z.; Placidi, M.; Izquierdo-Roca, V.; Pérez-Rodríguez, A.; Saucedo, E. Progress and perspectives of thin film kesterite photovoltaic technology: A critical review. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1806692. [[CrossRef](#)]
40. He, L.; Jiang, C.; Wang, H.; Lai, D. Rusli Si Nanowires Organic Semiconductor Hybrid Heterojunction Solar Cells Toward 10% Efficiency. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 1704–1708. [[CrossRef](#)]
41. Peng, K.; Xu, Y.; Wu, Y.; Yan, Y.; Lee, S.-T.; Zhu, J. Aligned Single-Crystalline Si Nanowire Arrays for Photovoltaic Applications. *Small* **2005**, *1*, 1062–1067. [[CrossRef](#)]
42. Striemer, C.C.; Fauchet, P.M. Dynamic etching of silicon for broadband antireflection applications. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 2980–2982. [[CrossRef](#)]
43. Shiu, S.C.; Lin, S.B.; Hung, S.C.; Lin, C.F. Influence of pre-surface treatment on the morphology of silicon nanowires fabricated by metal-assisted etching. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 1829–1834. [[CrossRef](#)]
44. Syafiq, U.; Ataollahi, N.; DiMaggio, R.; Scardi, P. Solution-based synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Molecules* **2019**, *24*, 3454. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
45. Akaltun, Y.; Yildirim, M.A.; Ateş, A.; Yildirim, M. The relationship between refractive index-energy gap and the film thickness effect on the characteristic parameters of CdSe thin films. *Opt. Commun.* **2011**, *284*, 2307–2311. [[CrossRef](#)]
46. Dhakal, T.P.; Peng, C.; Reid Tobias, R.; Dasharathy, R.; Westgate, C.R. Characterization of a CZTS thin film solar cell grown by sputtering method. *Sol. Energy* **2014**, *100*, 23–30. [[CrossRef](#)]
47. Shin, B.; Gunawan, O.; Zhu, Y.; Bojarczuk, N.A.; Chey, S.J.; Guha, S. Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2013**, *21*, 72–76. [[CrossRef](#)]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

III.5 ARTICLE 5: Effect of substrate temperature on the *in-situ* Zn doping of pulsed laser deposited CZTS and their integration onto solar cells

Effet de température du substrat sur le dopage *in situ* au Zn des films de CZTS déposés par l'ablation laser pulsée et leur intégration en cellules solaires

Article en phase de finalisation pour être soumis au journal *Applied Surface Science* (2020)

Dans cet article, nous avons opté à l'intégration des films de CZTS en cellules solaires classiques de type SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO/ITO. Cette étude a été faite en collaboration avec le groupe de Dr. Edgardo Saucedo du centre IREC à Barcelone-Espagne.

Tout d'abord, nous avons mené une étude sur l'effet de la température du substrat sur l'incorporation de Zn et les propriétés des films. En effet, des films minces de CZTS ont été déposés par ALP sur des substrats de SLG/Mo et de quartz à différentes températures de substrats T_{sub} (25, 200, 300, 400 et 500 °C). Ensuite, ces films de CZTS ont été recuits dans une atmosphère réactive à 560 °C dans une boîte de graphite contenant du soufre et l'étain (Processus de Sulfurisation). Leurs caractérisations ont été assurées par : XRF, DRX, spectroscopie Raman avec différentes excitations (325, 532, 633, 785 nm), MEB, et spectrophotométrie UV-Vis. Ce qui a permis d'étudier l'évolution de propriétés structurales, morphologiques et optoélectroniques des films de CZTS et d'avoir une meilleure compréhension des relations microstructure-propriétés dans les films de CZTS synthétisés par l'ALP.

La caractérisation par Raman et MEB, après sulfurisation, a révélé une amélioration remarquable de la structure et de la morphologie des films. Cependant, la phase ZnS a été identifiée dans tous les films, quelle que soit la température du dépôt initial.

Les films de CZTS déposés à 400 °C et sulfurisés ont été intégrés en cellules solaires en utilisant l'architecture classique, suivant le protocole standard à IREC. Les dispositifs du type SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO/ITO ont montré un rendement de conversion de 3,3 %. $V_{\text{CO}} = 512,4$ mV, $J_{\text{CC}} = 12,5$ mA/cm² FF = 51,5 %. Ce qui constitue un résultat très encourageant et montre le potentiel de la technique d'ALP. Néanmoins, une optimisation de l'étape de sulfurisation (température, quantité de soufre et d'étain ajouté) des films de CZTS est nécessaire afin de booster le rendement de conversion.

Effect of substrate temperature on the *in-situ* Zn doping of pulsed laser deposited CZTS and their integration onto solar cells

Z.O. Elhmaidi^{1,2*}, S. Giraldo³, Y. Sánchez³, V. Izquierdo-Roca³, E. Saucedo³, Z. Sekkat^{2,4}, M. Abd-Lefdil², and M. A. El Khakani^{1,*}

¹Institut National de la Recherche Scientifique (INRS), Centre-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650 Blvd. Lionel-Boulet, Varennes, QC J3X-1S2, Canada

²Mohammed V University of Rabat, Faculty of Sciences, MANAPSE, Rabat, Morocco

³Catalonia Institute for Energy Research (IREC), 08930 SantAdrià de Besòs, Barcelona, Spain

⁴Optics & Photonics Center, Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research (MAScIR), Rabat, Morocco

*Corresponding authors: zakaria.elhmaidi@emt.inrs.ca; elkhakani@emt.inrs.ca

Abstract

In this work, CZTS thin films were deposited on SLG/Mo substrates by pulsed laser deposition (PLD) from Zn-strips affixed on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ target, over a wide substrate temperature (T_{sub}) range, 25-500°C. XRF measurements show that the Zn content increases as the T_{sub} increases from 300 to 500°C, confirming the well incorporation of Zn at high T_{sub} . XRD patterns showed that the films are single phase and the crystallinity was enhanced as increasing the T_{sub} from RT to 400°C and slightly degraded at 500°C. The multiwavelength Raman excitation (785 and 532 nm) confirmed as well the kesterite phase, while, near resonant Raman (325 nm) has allowed to certify the presence of ZnS phase at 400-500°C T_{sub} range. Surface morphology and cross section analyses from scanning electron microscopy revealed that the crystal quality and grain size substantially enhanced upon increasing the growth temperature. The optical energy band gap of PLD-CZTS films was found to be strongly dependent on the T_{sub} and decreased from 1.70 to 1.40 eV with the increase in T_{sub} from RT to 500°C. All PLD-CZTS films were sulfurized and characterized. Multiwavelength excitation Raman showed the crystal quality enhancement and demonstrated the appearance of ZnS in all sulfurized films. Submicron-sized large grains were observed in SEM images after sulfurization. Solar cells architecture based on the SLG/Mo/p-CZTS/n-CdS/i-ZnO/ITO layers were fabricated from PLD-CZTS films deposited at 400°C and sulfurized. a PCE of 3.3%, $V_{\text{oc}}=512.4$ mV, $J_{\text{sc}}=12.5$ mA/cm² and FF=51.5% were obtained.

KEYWORDS: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, pulsed laser deposition, Multiwavelength Raman, solar cell.

Introduction

K esterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) has emerged as a promising material for photovoltaic (PV) solar cells to replace the $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ and CdTe technology owing to its excellent optoelectronic properties such as: controllable band gap (1.5-1.9 eV) [1], high absorption coefficient (10^4 cm^{-1}) and p-type conductivity. The relatively high abundance of its constituent's elements and its long term stability make it a good candidate for next generation thin film solar cells.

The efficiency improvement in CZTS solar cells is highly dependent on the CZTS crystal quality and its composition. Indeed, there is a wide variety of standard thin-film deposition routes that have been developed for the growth of CZTS films. For instance, Gurav et al [2], have reported the growth of CZTS films by electrodeposition process and attempted to control the composition by tuning pulse potentials. However, the obtained films are slightly Cu-rich and Sn-poor due to the large reduction potential window among the elements, giving rise to the formation of Cu_2S secondary phase. On the other hand, Jun et al [3] have studied the effect of T_{sub} and sulfurization process on sputtered CZTS films. The as-deposited films have an optimal metal ratio with good crystal quality, while after being sulfurized, they show the presence of Cu-rich state, which can be attributed to the volatile property of Sn and Zn elements. Consequently, this can result to the formation of several defects in the absorber, including interstitials, vacancies, antisites and complexes defects [4], which significantly deteriorate the photovoltaic performance of CZTS device. Therefore, it is a huge challenge to control the phase purity and avoid significant composition deviation over synthetic approaches.

As another deposition technique for the growth of CZTS thin films, a laser based approach knowing as pulsed laser deposition (PLD), can offer a congruent transfer from target to substrate compared to other vacuum techniques such as, evaporation or sputtering [5]. Indeed, several groups have been explored the features of this technique on depositing CZTS films from a single quaternary sulfide target in order to simplify the fabrication process. The synthesis of PLD-CZTS solar cell was first reported by Moriya et al, [6] wherein a PCE of 1.74 % has been achieved. In fact, it is very important to investigate the effects of PLD conditions during CZTS thin film growth in order to enhance the PV performances. In this context, Moholkar et al reported in several studies [7–9] the effect of various preparation parameters on CZTS properties, such as pulse repetition rate, laser fluence, target-composition...*etc.* In these reports, the device performance was improved continuously and an efficiency of 4.13 % was achieved. Thereafter, Cazzaniga et al [10] have also studied the effect of laser fluence on CZTS properties.

Their results showed that the chemical composition of PLD-CZTS is strongly dependent on the laser fluence, and a value of 0.6 J/cm² gave Cu-poor and Zn-rich ratios.

The substrate temperature (T_{sub}) plays also a key role in controlling the properties of CZTS thin films by affecting their crystallinity and composition. As far as we know, only few works have investigated the effect of this parameter on the PLD-CZTS films. For instance, Sun et al [11] have studied the effect of T_{sub} (300-500°C range) on the PLD-CZTS films. The results showed that all deposited CZTS thin films are non-stoichiometric and were of Cu-rich, Zn-poor and S-poor states. This stoichiometry deviation was attributed by the authors to the evaporation of Zn and S elements during the CZTS film growth. Byeon et al [12] similarly demonstrated a considerable decrease in Zn content when the T_{sub} was increased from 300 to 400°C. On the other hand, Beres et al [13] have reported non-monotonic trend in Zn, Sn and S contents. They found that Sn and S contents increase when increasing the T_{sub} from RT to 400°C and then decrease from 400 to 500°C. In contrast, the Zn content decreases from RT to 400°C and increases from 400 to 500°C. The observed increase in Zn content at high temperature was attributed by the authors, to the well incorporation of Zn into either ZnS or CZTS compounds. However, this hypothesis cannot be satisfactorily confirmed without using UV Raman analysis, which is known to be a powerful tool to detect ZnS secondary phases.

Despite the progress reports on the PLD-CZTS growth, there is still a lack in the literature on the control of CZTS and how alleviate the loss of volatile elements at high temperature processing, while maintaining the crystalline quality of films. In a previous work [14], we have successfully elaborated CZTS films from a quaternary CZTS target by PLD, and identified an optimal annealing temperature condition of 300 °C, that corresponds to a single CZTS k esterite phase with improved crystallinity and a band gap of ~1.6 eV. Based on the optimized process condition, we have recently reported an original approach on the fine adjustment of the Zn content by fixing the growth temperature at 300 °C and varying the Zn-strips number on the CZTS target, which allows to tailor the structural, electrical and optoelectronic properties of PLD-CZTS [15]. The results suggested that Zn content evolved gradually from stoichiometric value to Zn-rich content with increasing Zn-strips from 0 to 5, and an optimal ratios of $\frac{[Cu]}{([Zn]+[Sn])} = 0.85$ and $\frac{[Zn]}{[Sn]} = 1.2$ have been reached at 3 Zinc strips.

In this work, we first aim at studying the influence of the substrate temperature on the compositional, structural, morphological, electrical, and optoelectronic properties of PLD-

CZTS thin films grown onto Mo substrates. In the second part, we examined the effect of an ex-situ thermal annealing under sulfur atmosphere on the properties of PLD-CZTS.

For the first time and in order to understand the formation pathways of CZTS and elucidate the beneficial effect of sulfurization, multiwavelength Raman analyses (785nm, 532nm, 325nm) were performed on the PLD-CZTS films. In particular, UV Raman (325 nm) combined with other techniques could provide essential feedback on the presence of secondary phases of ZnS at higher Zn content condition. Solar cells architecture based on the SLG/Mo/p-CZTS/n-CdS/i-ZnO/ITO layers were elaborated and their photovoltaic behaviors were presented and discussed.

Experimental part

Pure sulfide kesterite absorbers (CZTS) were grown by the PLD on soda-lime glass substrates (SLG) with an optimized tri-layer Mo back contact of approximately 800 nm. The fabrication of the Mo layer was described in detail elsewhere [16]. The SLG/Mo substrates were fixed onto a rotating substrate holder-heater, which is placed parallel to the CZTS target, at a distance of 6 cm, inside the PLD-chamber. For the optical and electrical measurements, quartz (1"x1") slides along with the SLG/Mo substrates were placed on the same substrate holder, and in-situ heated at different substrate temperature (T_{sub}) ranging from RT to 500 °C. Prior to film deposition, the PLD vacuum chamber is evacuated by a combined system of vacuum pumps (rotary plus turbomolecular), down to a working pressure of $\sim 4 \times 10^{-5}$ Torr. To deposit the CZTS films, a KrF excimer laser ($\lambda = 248$ nm, pulse duration = 15 ns, on-target intensity of $\sim 2 \times 10^8$ W/cm², repetition rate = 20 Hz, 25,000 pulses) was focused at an incident angle of 45° onto a rotating 5 cm-diameter CZTS target surface onto which 3 Zn strips were affixed (corresponding to a Zn to CZTS surfaces ratio $[R_{\text{Zn}/\text{CZTS}}]$ of 24%). The use of Zn strips was suggested to mitigate the Zn loss at higher T_{sub} . Further details on the optimization of Zn strips number can be found in a previous study [15]. Prior to each deposition, the target surface was cleaned under vacuum to remove any impurities/oxide from its surface, while the substrate holder was appropriately shielded from the ablated plume. The PLD-CZTS films were then placed in a graphite box together with 50 mg of S and 5 mg of Sn powder inside a three zone tubular furnace for the reactive thermal annealing. The reactive annealing was conducted at 560°C.

The film composition was estimated by X-ray fluorescence (XRF, Fischerscope XVD). The crystalline structure and quality of the PLD-CZTS films were investigated by X-ray diffraction

(XRD; X'Pert ProX-ray diffractometer) employing a Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Raman spectroscopy was performed with an iHR320 Horiba-Jobin Yvon spectrometer coupled to a Raman probe developed at IREC and a CCD detector, using three different excitation wavelengths (325 nm, 532 nm and 785 nm). The Raman spectra were acquired at constant incident laser power. Scanning electron microscopy (SEM) images were obtained with a ZEISS Series Auriga microscope using 5 kV accelerating voltage. The optical band gaps were derived from UV-Visible-NIR transmittance spectra, acquired by means of a PerkinElmer Lambda-1050-spectrophotometer. Electrical resistivity, carrier concentration, and mobility of the PLD-CZTS films were measured at room temperature by an ECOPIA Hall effect system (HMS 5500).

Once the k esterite absorbers were synthesized and characterized, solar cell devices were fabricated with selected samples. Following the baseline routine established at IREC, the annealed samples were first subjected to a wet-chemical etching/passivation step (in HCl +KCN), in order to remove the possible presence of secondary phases (mainly ZnS). Next, a 50 nm thick CdS buffer layer was deposited by chemical bath followed by 50 nm i-ZnO and 300 nm ITO by DC sputtering. Finally, the devices were mechanically scribed into cells with a size of 3x3 mm² and measured under simulated AM1.5 illuminations using a calibrated AAA class Abet Sun 3000 solar simulator. The external quantum efficiency (EQE) was measured using a Bentham PVE300 system, calibrated with Si and Ge photodiodes.

Results and discussion

Figure 1(a) shows the elemental compositions of the as-deposited PLD-CZTS films estimated by XRF spectroscopy. All elements were stoichiometric in the range of T_{sub} (RT-300 C). While increasing T_{sub} up to 400-500 C, induce an increase of Zn, from 12.7 to 19.1 a.t % and a decrease of Sn and S from 12.2 to 11.3 a.t %, and 52.2 % to 46.7 a.t% respectively. Thus, by varying the T_{sub}, we were able to tune the in-situ incorporation of the Zn content over a wide concentration range. The slight decrease in Sn and S could be ascribed to the evaporation of these elements at high temperature.

Figure 1(b) shows the corresponding metal ratios as a function of the T_{sub}. It was found that all metal ratios remain almost stable at RT-300  C range. Once, the T_{sub} was above 400  C, the $\frac{[Cu]}{([Zn]+[Sn])}$, $\frac{[Zn]}{[Sn]}$ and $\frac{[Cu]}{[Zn]}$ ratios reach an optimal value of 0.82, 1.15 and 1.53 respectively. These values are suitable for solar cell performance [17,18]. However, further increase in the T_{sub} to

500 °C leads to an increase the $\frac{[Zn]}{[Sn]}$ and reduces the $\frac{[Cu]}{[Zn]}$, which is related to the evaporation of Sn and the well incorporation of Zn at high temperature.

The XRD patterns of the PLD-CZTS thin films deposited on Mo substrates at different substrate temperatures (T_{sub}) is shown in figure 2. The major diffraction peaks observed at $2\theta = 28.48, 32.99, 47.33$ and 56.17° were assigned respectively to the (112), (200), (220), (312) diffraction planes of

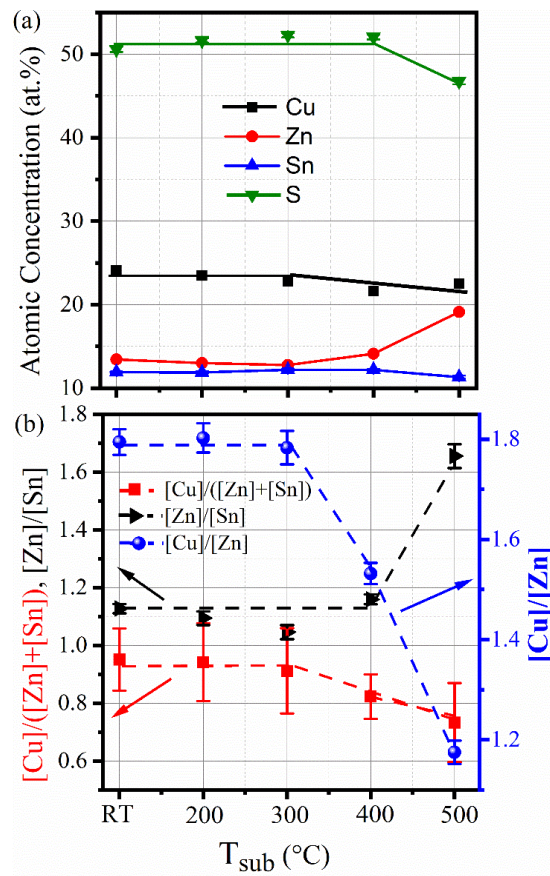


Figure1.(a) XRF chemical composition of PLD-CZTS films deposited under different T_{sub} . **(b)** Atomic content ratios of $\frac{[Cu]}{([Zn]+[Sn])}$, $\frac{[Zn]}{[Sn]}$ and $\frac{[Cu]}{[Zn]}$

tetragonal kesterite phase (JCPDS card no-26-0575), indicating therefore the polycrystalline nature of the CZTS thin films, without any trace of secondary phases within the XRD sensitivity limit.

At room temperature (RT), the XRD spectrum showed a small and broader peak of CZTS at the (112) orientation, which can be ascribed to the low atomic mobility of ablated species at low T_{sub} , thus leading to a poor crystalline quality. As the T_{sub} is increased, the relative intensity of the (112) peak increases continuously and its full width at half maximum (FWHM) decreases gradually, which means that the film's crystallinity has improved by increasing the growth temperature. Indeed, by increasing the T_{sub} , from RT to 400 °C, the crystallite size estimated

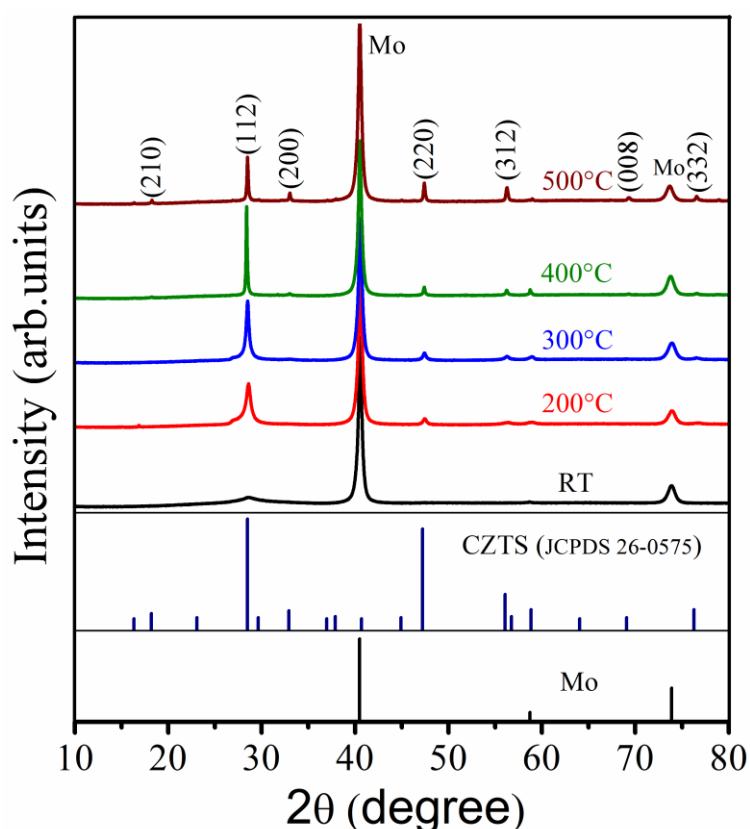


Figure.2. XRD spectra of PLD-CZTS films as a function of substrate temperature

from Debye Scherrer formula [19] was increased from 9 nm to 98 nm. This may be due to coalescence and reorganization of grains with the increase in growth temperature. However, further increase in the T_{sub} to 500 °C leads to a decrease in the crystallite size (~89 nm) as well as the intensity of the (112) peak. This change behavior could be attributed to the excessive incorporation of Zn on the PLD-CZTS films at $T_{\text{sub}}=500^{\circ}\text{C}$, that could lead to the coexistence of secondary phase based on ZnS. However, the presence of this phase cannot be ruled out due to the overlap between the XRD peaks of CZTS and ZnS. Therefore, the T_{sub} of 400°C seems to be the appropriate growth temperature for CZTS.

It is well known that XRD technique is not strongly enough to confirm the phase purity of CZTS, due to the structural similarity between CZTS and other secondary phases (Cu_2SnS_3 and ZnS). Accordingly, and for the first time a detailed analysis of PLD-CZTS films was performed using multiple excitation wavelengths (325nm, 532nm and 785nm) Raman spectroscopy to better investigate their structural properties. The PLD-CZTS films analyzed using 785 and 532 nm excitation wavelengths (Fig.3(a-b)) showed peaks at 284, 336 and 372 cm^{-1} corresponding respectively to A_2 , A_1 and B(LO) CZTS symmetry modes, and no peaks of any secondary phases are observed [20,21]. Furthermore, it was observed that the A_1 phonon mode became narrower and shifted to higher wavenumber (from 333 to 336 cm^{-1}) when the T_{sub} was increased from RT to 500°C.

On the other hand, since ZnS phase had a wider band gap (~ 3.6 eV), a ultra-violet (UV) excitation wavelength of 325 nm is required in order to create resonant conditions and investigate its possible existence [22]. The Raman spectra depicted in Fig 3(c) show the presence of peaks at 346, 696 and 1046 cm^{-1} , corresponding respectively to first, second and third order peaks of ZnS [22,23], demonstrating thereby that the formation of ZnS starts from 400°C. Therefore, by combining XRF measurements, XRD and UV Raman results, we were able to point out that the high growth temperature ($T_{\text{sub}} \geq 400^\circ\text{C}$) can effectively enhances the incorporation of Zn onto CZTS films and consequently promotes the formation and growth of ZnS phase.

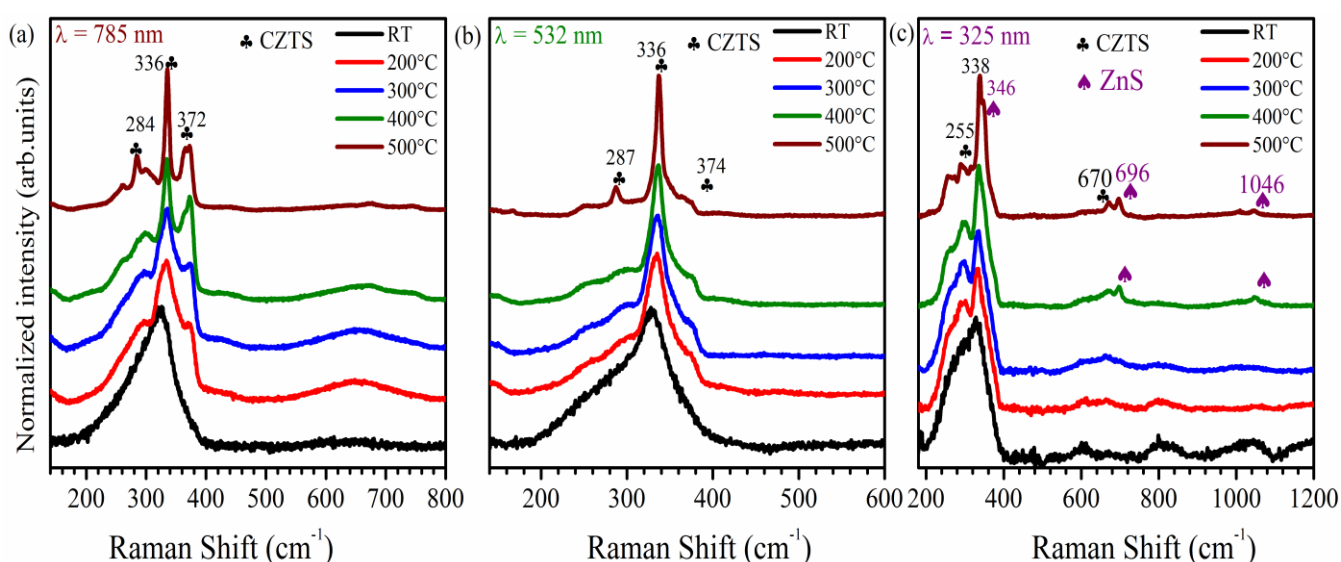


Figure.3. Raman spectra of CZTS thin films deposited at different T_{sub} and characterized under different wavelengths, **a)** 785nm, **b)** 532nm, **c)** 325nm.

By examining the morphology of the PLD-CZTS films, via SEM observations, as a function of their T_{sub} , a gradual change in the microstructure of the CZTS films has been observed. Figure.4 shows the cross-sectional and surface SEM images of PLD-CZTS thin films deposited at different temperatures of RT (a, a*), 200 °C (b, b*), 300°C (c, c*), 400°C (d, d*) and 500°C (e, e*). The thickness of the deposited films was found to be in the 380-480 nm range. All of the PLD-CZTS films show uniformly compact and dense granular morphology. Indeed, when increasing the T_{sub} from RT to 400 °C, the crystallinity has been noticeably enhanced. Moreover, the adhesion between the SLG/Mo and CZTS was excellent without voids or cracking at the interface. However, when the growth temperature reaches 500 °C, the absorber appears some vertical voids across the film. Notably, these voids occur as a result of the volatile nature of SnS at high T_{sub} , as previously discussed in XRF analysis. These voids may lead to leakage current across the CZTS absorbers and hamper the solar cells performances [24]. As a consequence, the growth temperature should be appropriate to maintain the morphology and CZTS composition, as well as good crystallization of the absorbers.

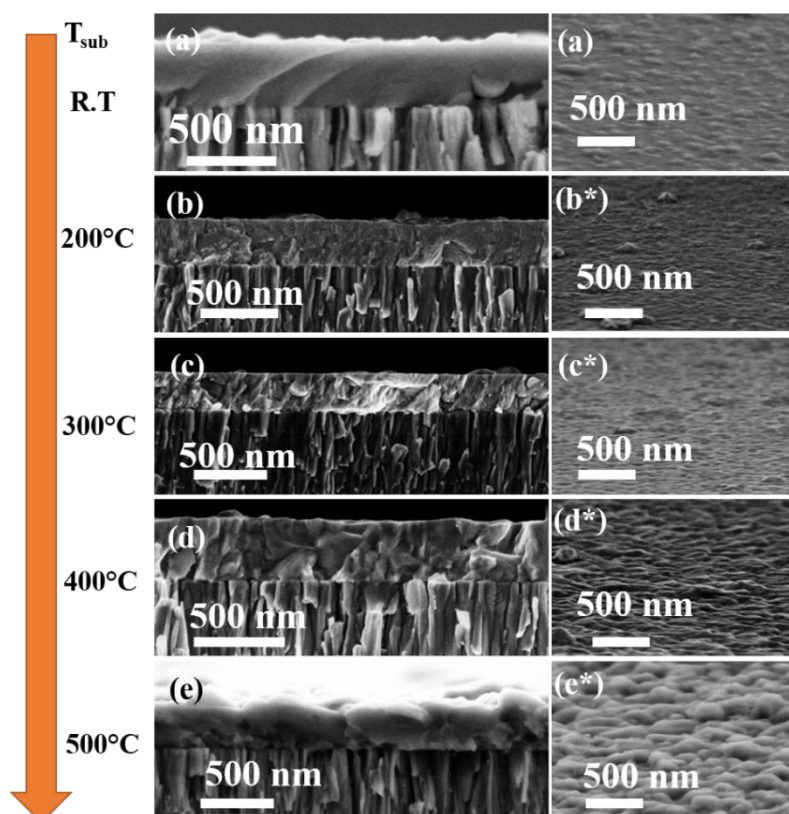


Figure.4 (a-e) Cross-section images of the as-deposited CZTS films at different T_{sub} , and their surface morphology (a*-e*)

To investigate the optical properties of PLD-CZTS films, transmittance spectra were recorded in the 300-1400 nm wavelength range. Fig.5 shows the wavelength dependence of the optical transmittance spectra of the PLD-CZTS films grown at different T_{sub} . It can be clearly observed that the absorption edge of the transmittance moves towards higher wavelength with increasing the T_{sub} . The absorption coefficient (α) of the films was calculated from the relationship between the thickness (d) and the transmittance (T) and is given by the formula $\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln[T(\lambda)]$ [25]. The obtained α values were of the order of $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$, all over the visible spectral range. The optical band gap (E_g) was determined from the Tauc model: $(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g)$ [26], where $h\nu$ is the photon energy and C is a constant. The E_g is obtained by extrapolating the tangential line to the photon energy axis in the plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$. The variation of E_g versus T_{sub} is shown in the inset in Fig.5.

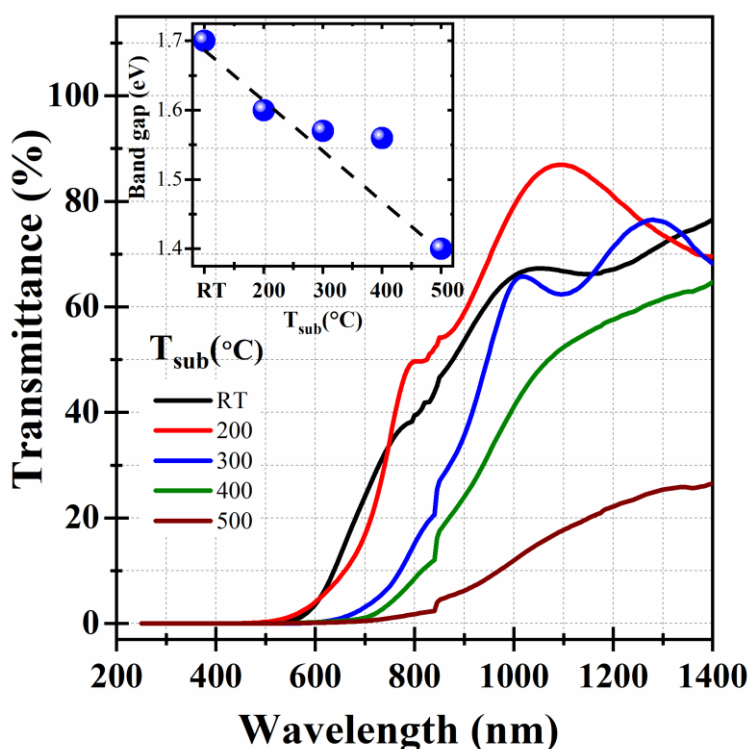


Figure.5. Transmittance spectra of PLD-CZTS films deposited at various substrate temperatures. Inset the variation of band gap

The E_g for the CZTS films grown at RT is estimated to be 1.70 eV. As the growth temperature is increased to 200, 300, 400 and 500 °C, E_g shifts to 1.61, 1.58, 1.56 and 1.40 eV respectively. One can note a narrowing of the band gap of about 0.3 eV between the two samples deposited at RT and 500 °C. This decrease in E_g is consistent with other work results. For instance, L Sun et al [11] investigated the variation of the band gap of CZTS films grown by PLD as a function

of T_{sub} . They found a gradual decrease of the E_g from 1.98 to 1.53 eV, when the T_{sub} increases from 300 to 450 °C. On the other hand, Yousaf et al, [27] studied the effect of annealing temperature on the electrodeposited films and found that the E_g decreases from 1.61 to 1.48 eV when temperature increases from 400 to 550 °C. So, we can conclude that substrate temperature has a drastic effect on the optical properties of CZTS.

Thus, the PLD-CZTS deposited at $T_{\text{sub}}=400$ °C lead to the good absorber film in term of crystalline quality, compact and void-free morphology, suitable values for band gap of 1.56 eV and metal ratios ($\frac{[\text{Cu}]}{([\text{Zn}]+[\text{Sn}])} = 0.82$ and $\frac{[\text{Zn}]}{[\text{Sn}]} = 1.15$).

In the quest of improvement of structural and morphological properties of PLD-CZTS films, sulfurization process has been performed for all PLD-CZTS films deposited at different T_{sub} (from RT to 500 °C). It has been performed at 560 °C in a sulfur (S) and tin (Sn) atmosphere as well, in order to alleviate the evaporation of SnS and avoid therefore the decomposition of the k esterite phase. Figure 7(a-b) shows the Raman spectra of the sulfurized films measured with 532 and 325 nm excitations respectively. As can be clearly seen, PLD-CZTS films were transformed into good quality CZTS after sulfurization. The Raman spectra depicted in Figure 7(a) is dominated by well identified peaks at 287, 338, 366 cm^{-1} related to A_2 , A_1 , and B(LO) Raman modes respectively of CZTS films. These peaks have been appeared for all PLD-CZTS sulfurized films regardless of their initial substrate temperature growth.

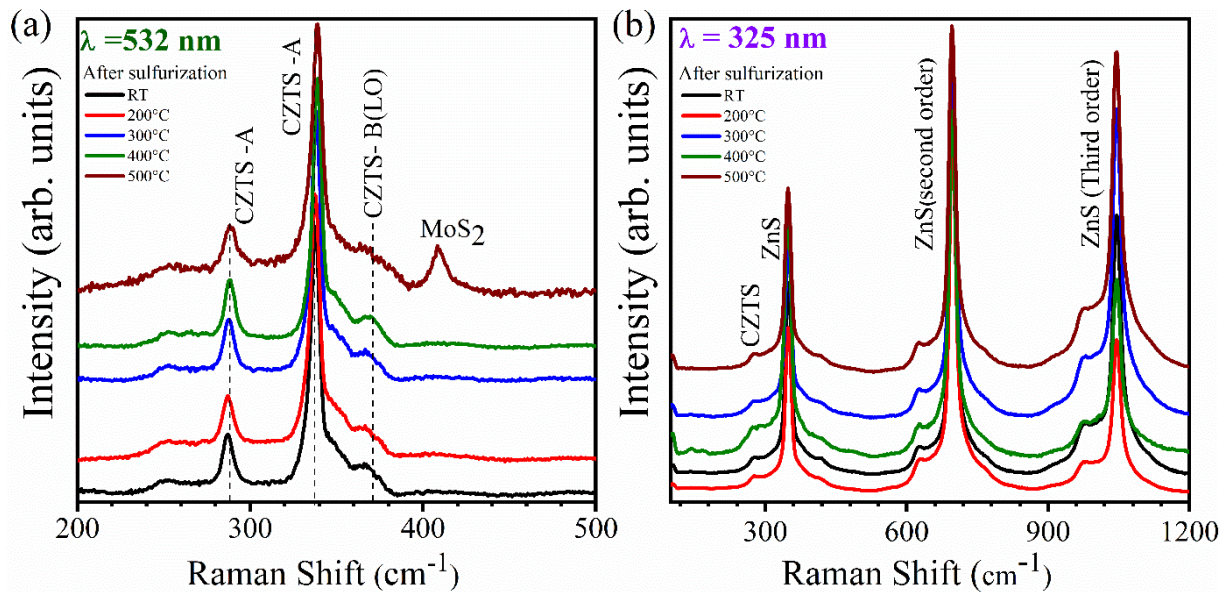


Figure.7. Raman spectra of CZTS thin films deposited at different T_{sub} and sulfurized at 560 °C, characterized under different wavelengths, **a)** 532nm, **b)** 325 nm.

By comparing these peaks (FWHM, position & intensity) with those of non-sulfurized films (Figure 3.b), it can be clearly seen that all Raman modes were enhanced after sulfurization, indicating the prominent effect of annealing under sulfur atmosphere. On the other hand, the FWHM Raman peak (338 cm^{-1}) of sulfurized films deposited at $T_{\text{sub}} \leq 400^\circ\text{C}$ was slightly increased from 6.5 cm^{-1} to $\sim 8\text{ cm}^{-1}$ for sulfurized films deposited at $T_{\text{sub}}=500^\circ\text{C}$, indicating the worse crystal quality of CZTS at this condition ($T_{\text{sub}}=500^\circ\text{C}$). Furthermore, at this temperature, the Raman spectrum of films shows for the first time an additional peak at 408 cm^{-1} [28], which reveals the presence of an interfacial MoS_2 layer at the back contact region.

To determine the ZnS presence in the sulfurized CZTS films, the UV Raman was performed for sulfurized films (Figure 7-b). It is clearly seen that all obtained Raman spectra are dominated by three intense peaks at 347 , 696 , and 1045 cm^{-1} which are attributed respectively to the first, second and third-order longitudinal optical modes (LO) characteristic for ZnS phase. Furthermore, the high intensity of these bands and their narrowness are a good indication of high crystalline quality of this phase.

To explain the appearance of ZnS phase in our sulfurized PLD-CZTS films, we propose the following formation mechanism. Firstly, when T_{sub} is increased to $400\text{-}500^\circ\text{C}$, ZnS was formed in a small amount as previously showed in Raman spectra in Fig.3-c, most probably due to the well incorporation of Zn at high T_{sub} (Fig. 1-a) that was bonded with the accessible S due to the highest electrochemical activity of Zn among the utilized metals [29]. Secondly, upon the sulfurization process, the ZnS phase formation was promoted for all films regardless of the initial growth T_{sub} . This could be due to the presence of the excessive zinc that binds with the sulfur provided in the atmosphere. Moreover, since the CZTS phase was already formed before sulfurization, thus the most part of sulfur in the atmosphere will be then react with Zn, facilitates the formation of well crystalized binary ZnS phase and allows thereby the coexistence of CZTS & ZnS phase in all films. It is well known that the presence of secondary phases with wide band gap likes ZnS can act as a photocurrent barrier and is usually responsible for a high series resistance, which greatly deteriorates the solar cell performance [30]. Therefore, a selective chemical etching with hydrochloric acid (HCl) solution is required to ensure a thorough removal of this phase from the CZTS surface prior to device processing [31]

Figure 8(a-e) show the morphologies and cross section images of the sulfurized PLD-CZTS films. It is clearly seen that the particle size become larger after sulfurization compared to the as-deposited films. All sulfurized films are compact and devoid of any cracks. More importantly, one can see that the CZTS thickness of sulfurized films has been increased from

650 nm to 1070 nm for films deposited at RT and 400°C respectively, and then decreased to 460 nm for films deposited at 500°C. These values are higher than the thickness of non-sulfurized films (380-480 nm range). On the other hand, the SEM images present several white bright spots mainly associated to ZnS phase [32,33], distributed over the film surface especially on sulfurized films deposited at RT-300°C range.

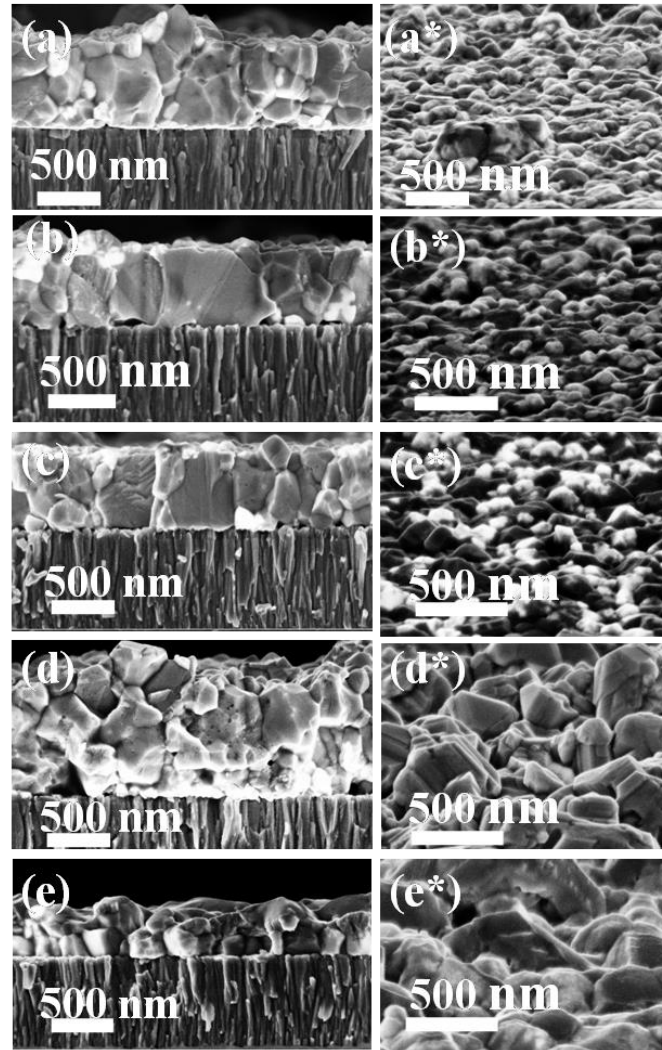


Figure.8 (a-e) Cross-section images of the sulfurized CZTS films initially deposited at different T_{sub} (R.T, 200, 300, 400, 500°C) and their surface morphology (a*-e*)

To evaluate the applicability of our absorber on solar cell, sulfurized PLD-CZTS films deposited at 400°C T_{sub} were selected, due to their good crystal quality and large grains compared to the other films. The solar cells architecture based on the SLG/Mo/p-CZTS/n-CdS/i-ZnO/ITO layers were then constructed and their photovoltaic behaviors were assessed. Fig. 9(a) shows the $J-V$ curve of the best device and the inset depicts the corresponding cross-sectional SEM image,

where an uniform coating of all layers is observed. The devices exhibited an open circuit voltage (V_{OC}) of 512.4 mV, a short current density (J_{SC}) of 12.5 mA/cm² and a fill factor (FF) of 51.5%, corresponding to a PCE of 3.3%. Shunt and serie resistance values were 442 Ω .cm² and 6.7 Ω .cm² respectively and are responsible for the lower obtained FF

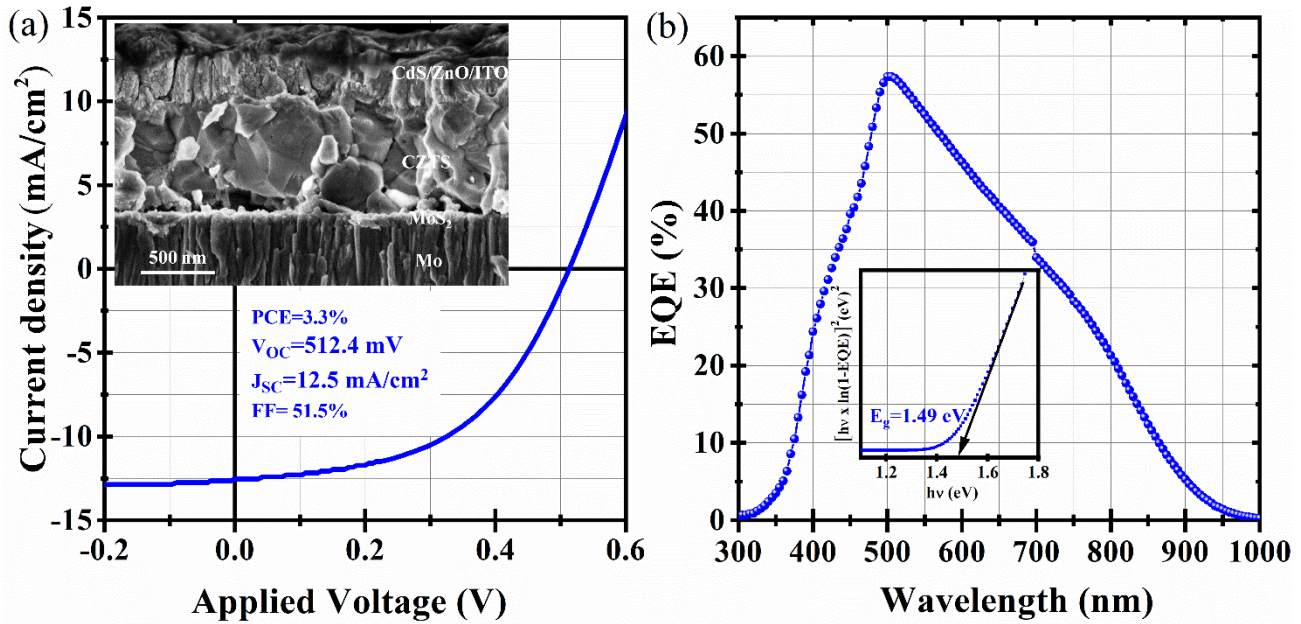


Fig.9. (a) J–V curve of best performing PLD-CZTS solar cell, measured under simulated AM 1.5 solar irradiation. The inset shows the cross-sectional SEM image of a completed solar cell constructed from a PLD-CZTS-400 °C sulfurized at 560°C.(b) EQE spectra of the devices. The inset is a plot of $(h\nu \times \ln(1-EQE))^2$ against $h\nu$ used to determine the band gap of the absorber.

The external quantum efficiency (EQE) curve as a function of wavelength of the best cell is depicted in Fig. 9(b) and the band gap determination is showed in the inset. The E_g is estimated from the plot of $[h\nu \times \ln(1-EQE)]^2$ vs. $h\nu$, where $h\nu$ is the photo energy. It is found to be ~1.49 eV, slightly lower than the E_g (1.56 eV) of the non-sulfurized films ($T_{sub} \sim 400^\circ C$) extracted from the transmittance measurement (Fig.5). The EQE shows a maximum value of 57% at 505 nm. Its behaviour is in agreement with the literature [34,35], and it drops drastically between 505 and 1000 nm, which means a low charge carrier collection in this wavelength range, resulting in a low J_{sc} . This can be attributed to various parameters like an insufficient absorber thickness or non optimized CZTS/CdS interface. Therefore, future efforts should be focused on the improvement of the CZTS/CdS interface microstructure and hence reducing interface recombination, seeking a more suitable buffer layer films such as Zn(O.S), or reducing the reflectance by depositing an ARC layer (Anti Reflection Coating) are some necessary steps to further improve CZTS device performances.

Conclusion

We have successfully developed a laser ablation based approach that enables the controlled incorporation of Zn into CZTS by varying the growth temperature in the RT-500°C range, while maintaining an enhanced crystal quality. The PLD-CZTS films were found to crystallize in the desired kesterite phase for all T_{sub} , while the ZnS phase was found to coexist at high T_{sub} (≥ 400 °C). By combining XRF results and XRD, Raman, UV-vis measurements, we were able to pinpoint the existence of an optimal condition of growth at $T_{\text{sub}} \sim 400$ °C, corresponding to high crystal quality, optimal cation ratios ($\text{Cu}/\text{Zn}+\text{Sn} \approx 0.8$, $\text{Zn}/\text{Sn} \approx 1.1$), desirable value of band gap of 1.56 eV and voids-free dense films. On the other hand, the effect sulfurization process on the properties of the as-deposited films was studied, and a significant improvement in film properties like the crystallinity and morphology occurred. Finally, the PLD-CZTS sulfurized films (deposited at $T_{\text{sub}}=400$ °C) were integrated onto standard configuration solar cells and a PCE of 3.3%, $V_{\text{OC}}=512.4$ mV, $J_{\text{SC}}=12.5$ mA/cm² and FF=51.5 % were obtained for the best cells.

Acknowledgment

The authors would like to acknowledge the financial support from (i) NSERC (the Natural Science and Engineering Research Council of Canada), (ii) the FRQNT (Les Fonds de Recherche du Québec-Nature et Technologies) through its strategic Network “Plasma-Québec”, and (iii) the PPR project of the Ministère de l’Enseignement Supérieur, de la Recherche Scientifique et de la Formation des Cadres and the Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) of Morocco.

References

- [1] G.M. Ford, Q. Guo, R. Agrawal, H.W. Hillhouse, Earth Abundant Element $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ Nanocrystals for Tunable Band Gap Solar Cells: 6.8% Efficient Device Fabrication, *Chem. Mater.* 23 (2011) 2626–2629.
- [2] K. V. Gurav, Y.K. Kim, S.W. Shin, M.P. Suryawanshi, N.L. Tarwal, U. V. Ghorpade, S.M. Pawar, S.A. Vanalakar, I.Y. Kim, J.H. Yun, P.S. Patil, J.H. Kim, Pulsed electrodeposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films: Effect of pulse potentials, *Appl. Surf. Sci.* 334 (2015) 192–196.
- [3] J. He, L. Sun, K. Zhang, W. Wang, J. Jiang, Y. Chen, P. Yang, J. Chu, Effect of post-sulfurization on the composition, structure and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by sputtering from a single quaternary target, *Appl. Surf. Sci.* 264 (2013) 133–138.
- [4] 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.

- [5] L. Sun, J. He, Y. Chen, F. Yue, P. Yang, J. Chu, Comparative study on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by sputtering and pulsed laser deposition from a single quaternary sulfide target, *J. Cryst. Growth.* 361 (2012) 147–151.
- [6] K. Moriya, K. Tanaka, H. Uchiki, Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cell prepared by pulsed laser deposition, *Japanese J. Appl. Physics, Part 1.* 46 (2007) 5780–5781.
- [7] A. V. Moholkar, S.S. Shinde, A.R. Babar, K.U. Sim, H.K. Lee, K.Y. Rajpure, P.S. Patil, C.H. Bhosale, J.H. Kim, Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown by PLD: Solar cells, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7439–7446.
- [8] A.V. Moholkar, S.S. Shinde, G.L. Agawane, S.H. Jo, K.Y. Rajpure, P.S. Patil, C.H. Bhosale, J.H. Kim, Studies of compositional dependent CZTS thin film solar cells by pulsed laser deposition technique: An attempt to improve the efficiency, *J. Alloys Compd.* 544 (2012) 145–151.
- [9] A.V. Moholkar, S.S. Shinde, A.R. Babar, K.-U. Sim, Y. Kwon, K.Y. Rajpure, P.S. Patil, C.H. Bhosale, J.H. Kim, Development of CZTS thin films solar cells by pulsed laser deposition: Influence of pulse repetition rate, *Sol. Energy.* 85 (2011) 1354–1363.
- [10] A. Cazzaniga, A. Crovetto, C. Yan, K. Sun, X. Hao, J. Ramis Estelrich, S. Canulescu, E. Stamate, N. Pryds, O. Hansen, J. Schou, Ultra-thin $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell by pulsed laser deposition, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 166 (2017) 91–99.
- [11] L. Sun, J. He, H. Kong, F. Yue, P. Yang, J. Chu, Structure, composition and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by Pulsed Laser Deposition method, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 2907–2913.
- [12] M.R. Byeon, E.H. Chung, J.P. Kim, T.E. Hong, J.S. Jin, E.D. Jeong, J.S. Bae, Y.D. Kim, S. Park, W.T. Oh, Y.S. Huh, S.J. Chang, S.B. Lee, I.H. Jung, J. Hwang, The effects for the deposition temperature onto the structural, compositional and optical properties of pulsed laser ablated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown on soda lime glass substrates, *Thin Solid Films.* 546 (2013) 387–392.
- [13] M. Beres, K.M. Yu, J. Syzdek, S.S. Mao, Stoichiometry control in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown by pulsed laser deposition, *Mater. Chem. Phys.* 205 (2018) 90–96.
- [14] R. Pandiyan, Z. Oulad Elhmaidi, Z. Sekkat, M. Abd-lefdil, M.A. El Khakani, Reconstructing the energy band electronic structure of pulsed laser deposited CZTS thin films intended for solar cell absorber applications, *Appl. Surf. Sci.* 396 (2017) 1562–1570
- [15] Z.O. Elhmaidi, R. Pandiyan, M. Abd-Lefdil, E. Saucedo, M.A. El Khakani, In-situ tuning of the zinc content of pulsed-laser-deposited CZTS films and its effect on the photoconversion efficiency of p-CZTS/n-Si heterojunction photovoltaic devices, *Appl. Surf. Sci.* 507 (2020) 145003.
- [16] S. Lopez-Marino, M. Espíndola-Rodríguez, Y. Sánchez, X. Alcobé, F. Oliva, H. Xie, M. Neuschitzer, S. Giraldo, M. Placidi, R. Caballero, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, The importance of back contact modification in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells: The role of a thin MoO_2 layer, *Nano Energy.* 26 (2016) 708–721.
- [17] K. Maeda, K. Tanaka, Y. Fukui, H. Uchiki, Influence of H_2S concentration on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and solar cells prepared by sol gel sulfurization, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 2855–2860.
- [18] K. Pal, P. Singh, A. Bhaduri, K.B. Thapa, Current challenges and future prospects for a highly efficient (>20%) kesterite CZTS solar cell: A review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 196 (2019) 138–156.
- [19] P. Scherrer, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, *Nachrichten von Der Gesellschaft Der Wissenschaften Zu Göttingen, Math. Klasse.* 1918 (1918) 98–100.
- [20] 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.
- [21] M. Guc, S. Levchenko, I. V Bodnar, V. Izquierdo-Roca, X. Fontane, L. V Volkova, E. Arushanov, A. Pérez-Rodríguez, Polarized Raman scattering study of kesterite type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals, *Sci Rep.* 6 (2016) 19414.
- [22] 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) 4120–4125.
- [23] M. Dimitrievska, N. Renewable, T. Jawhari, Multiwavelength excitation Raman scattering study of polycrystalline kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films 021901 (2014) 1–5.
- [24] P.D. Antunez, D.M. Bishop, Y.S. Lee, T. Gokmen, O. Gunawan, T.S. Gershon, T.K. Todorov, S. Singh, R. Haight, Back Contact Engineering for Increased Performance in Kesterite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1602585.
- [25] B. Ananthoju, J. Mohapatra, M.K. Jangid, D. Bahadur, N. V. Medhekar, M. Aslam, Cation/Anion Substitution in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ for Improved Photovoltaic Performance, *Sci. Rep.* 6 (2016) 35369.
- [26] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 6814–6817..
- [27] Y.H. Khattak, F. Baig, H. Toura, I. Harabi, S. Beg, B.M. Soucase, Single step electrochemical deposition for the fabrication of CZTS kesterite thin films for solar cells, *Appl. Surf. Sci.* 497 (2019) 143794.
- [28] D.M. Berg, M. Arasimowicz, R. Djemour, L. Gütay, S. Siebentritt, S. Schorr, X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, P.J. Dale, Discrimination and detection limits of secondary phases in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ using X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Thin Solid Films.* 569 (2014) 113–123.
- [29] I.S. Babichuk, M.O. Semenenko, S. Golovynskyi, R. Caballero, O.I. Datsenko, I.V. Babichuk, J. Li, G. Xu, R. Qiu, C. Huang, R. Hu, I. Golovynska, V. Ganus, B. Li, J. Qu, M. Leon, Control of secondary phases and disorder degree in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by sulfurization at varied subatmospheric pressures, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 200 (2019) 109915.
- [30] W. Li, J. Chen, C. Yan, X. Hao, The effect of ZnS segregation on Zn-rich CZTS thin film solar cells, *J. Alloys Compd.* 632 (2015) 178–184.
- [31] A. Fairbrother, E. García-Hemme, V. Izquierdo-Roca, X. Fontané, F.A. Pulgarín-Agudelo, O. Vigil-Galán, A. Pérez-Rodríguez, E. Saucedo, Development of a Selective Chemical Etch To Improve the Conversion Efficiency of Zn-Rich $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 8018–8021.
- [32] Y. Mai, R. Chen, J. Fan, H. Li, C. Liu, Efficiency enhancement of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells via surface treatment engineering, *R. Soc. open sci.* 5(2018) 171163.
- [33] T.P. Dhakal, C.-Y. Peng, R.R. Tobias, R. Dasharathy, C.R. Westgate, Characterization of a CZTS thin film solar cell grown by sputtering method, *Sol energy.* 100(2014), 23-30
- [34] K. Sun, C. Yan, J. Huang, F. Liu, J. Li, H. Sun, Y. Zhang, X. Cui, A. Wang, Z. Fang, J. Cong, Y. Lai, M.A. Green, X. Hao, Beyond 10% efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells enabled by modifying the heterojunction interface chemistry, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 27289–27296.
- [35] F. Liu, C. Yan, K. Sun, F. Zhou, X. Hao, M.A. Green, Light-Bias-Dependent External Quantum Efficiency of Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cells, *ACS Photonics.* 4 (2017) 1684–1690.

Conclusion générale et perspectives

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif principal de ce projet de thèse de doctorat était d'étudier et de comprendre les relations entre les conditions expérimentales de la synthèse de films de CZTS par ablation laser pulsée (ALP) et leurs propriétés structurales, morphologiques, électriques et optoélectroniques ainsi que leurs performances une fois intégrés dans des dispositifs photovoltaïques.

Dans la première partie de ce travail, nous avons identifié la température de dépôt (300°C) comme optimale à l'obtention de films de CZTS de bonne qualité, à savoir : une structure cristalline dépourvue de phases secondaires, une bande interdite voisine de 1,5 eV et une morphologie dense et compacte. Ensuite, nous avons testé ces films dans des dispositifs PVs de configuration Al/n-Si/p-CZTS/Al et nous avons obtenu une efficacité modeste de l'ordre de 1 %.

Afin d'améliorer les performances PVs de nos dispositifs, nous avons ajusté la composition en Zn des films de CZTS en adoptant une approche originale. Cette dernière consistait à ajouter intentionnellement des bandes de Zn sur la cible de CZTS et d'effectuer des dépôts à 300°C . Les résultats ont montré que l'ajout de trois bandes de Zn sur la cible de CZTS (qui recouvraient ainsi une surface $R_{\text{Zn/CZTS}}$ de 24 % de la cible) a permis de compenser les pertes en Zn occasionnées par les recuits. En effet, nous avons obtenu des films de CZTS avec les rapports de compositions $\frac{[\text{Cu}]}{([\text{Zn}]+[\text{Sn}])}$ et $\frac{[\text{Zn}]}{[\text{Sn}]}$ appropriés pour la conversion PV. En effectuant des études systématiques, nous avons été en mesure d'identifier les conditions optimales permettant de synthétiser des films de CZTS ayant de meilleures propriétés optoélectroniques et une bonne qualité cristalline, dont la composition peut être contrôlée à volonté. En intégrant directement ces films dans des dispositifs PVs, sans aucun post-traitement thermique ou sulfurisation subséquente, nous avons obtenu un rendement de conversion prometteur de 2,2 %. Ces résultats sont fort encourageants car c'est la première fois, que des films de CZTS élaborés par ALP ont montré une PCE aussi élevée. Pour la première fois, nous avons déposé des films de CZTS de haute qualité cristalline à basse température (300°C). Leur intégration directe dans des cellules photovoltaïques constitue un progrès remarquable par rapport aux autres techniques de dépôt.

Les travaux mentionnés ci-dessus ont permis de développer une maîtrise de la croissance de films minces de CZTS par l'ALP, grâce à laquelle il a été possible de faire croître des films de CZTS sur des nanofils de Si. L'optimisation des propriétés PVs a été faite en deux temps. D'abord, des nanofils de Si ont été fabriqués par la méthode de gravure chimique (MACE) en

contrôlant la longueur des fils à travers le temps d'immersion. Les images MEB ont montré une distribution homogène des nanofils à la surface de substrat. Une fois ces substrats de Si sont nano-structurés, nous avons fait croître des films de CZTS directement sur les nanofils de Si par l'ALP en adoptant les paramètres optimisés auparavant, afin de construire des nano-hétérojonctions. Les dispositifs PVs à base de nanofils de Si ont montré une amélioration significative de paramètres PVs par rapport à ceux de Si plat. En effet, l'efficacité a atteint un maximum de 3,9 %, pour une longueur de nanofils de 2,2 μm .

La deuxième étape d'optimisation a consisté à élaborer des dispositifs avec différentes épaisseurs de CZTS, sur des nanofils de Si de longueur optimale ($L_{SiNWs}=2,2 \mu\text{m}$). Cette étude a révélé qu'une augmentation de l'épaisseur du CZTS influençait les propriétés de l'hétérojonction et qu'une amélioration maximale pouvait être atteinte. En effet, la PCE a atteint 5,5 %, lorsque l'épaisseur de CZTS est de l'ordre de $\sim 540 \text{ nm}$.

Par ailleurs, une étude menée en collaboration avec l'IREC, institut pionnier dans les recherches sur les cellules solaires à base de k sterites, nous a permis (i) d'exploiter le potentiel de la spectroscopie Raman (sous différentes excitations) pour étudier les mécanismes de la formation de CZTS ayant différentes teneurs en Zn et (ii) de se familiariser avec les processus standard d'élaboration de la cellule classique de CZTS (sulfurisation, décapage, CdS-CBD, ZnO/ITO par pulvérisation). Les analyses par Raman avec un laser d'une longueur d'onde de 325 nm sur les films de CZTS, déposés à différentes T_{sub} (RT-500 $^{\circ}\text{C}$) et sous condition optimale de la teneur en Zn (trois bandes de Zn dispos es sur la cible), ont mis en évidence la formation de la phase ZnS à haute température 400-500 $^{\circ}\text{C}$. D'autre part, des mesures de compositions par XRF ont montré une composition de l'absorbeur riche en Zn lorsqu'il est déposé à haute T_{sub} ($\geq 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$), ce qui suggère que le ZnS se serait aisément formé. La sulfurisation de nos films a prouvé également son effet positif sur leur propriétés morphologiques et structurales. En effet, les films sulfuris s ont montré, par Raman et MEB respectivement une bonne qualité cristalline et une morphologie compacte compos e de grains d'une taille micrométrique.

Enfin, les films synthétisés à 400 $^{\circ}\text{C}$ et sulfuris s ont été intégrés dans des cellules PVs de configuration classique et ont présenté une PCE de 3,3 %.

PERSPECTIVES

Malgré les nombreux défis inattendus qu'il a fallu relever dans ce projet de thèse, nous avons pu atteindre les objectifs fixés. Cependant, il serait beaucoup plus opportun de mettre à profit

et parfaire les connaissances et l'expérience acquises dans la synthèse des couches minces de CZTS par ablation laser pulsée, pour fabriquer d'autres types de dispositifs optoélectroniques.

En perspectives de cette thèse, plusieurs pistes se dessinent et agissent soit directement sur l'amélioration des cellules solaires déjà réalisées, soit sur l'élaboration de nouveaux types de dispositifs :

1/ Optimisation de l'interface p-CZTS/n-SiNWs

Une étude sur la passivation de la surface des nanofils de Si doit être menée afin de limiter les recombinaisons à l'interface de l'hétérojonction p-CZTS/n-SiNWs et augmenter par conséquent le V_{OC} . L'épaisseur de la couche passive est sujette à un compromis. En effet, elle doit rester fine pour assurer un déplacement efficace des porteurs de charges, en même temps de limiter autant que possible sa résistivité électrique qui nuirait aux performances PVs, tout en étant suffisamment épaisse pour maintenir une passivation efficace.

2/ Caractérisation par EQE

Une analyse approfondie du rendement quantique (EQE) de nos dispositifs est nécessaire pour avoir de plus amples informations sur leur fonctionnement.

3/ Intégration de films de CZTS en dispositifs photo détecteur

Les résultats obtenus au cours de ce projet de thèse, sont prometteurs et de bon augure pour une implémentation du CZTS dans d'autres types de dispositifs connus sous le nom de «photodétecteurs». En effet, il y a très peu de travaux sur l'application de CZTS dans la photodétection. Nous envisageons donc de déposer les films de CZTS sur des substrats de quartz sous conditions optimales et étudier leurs performances de photoconduction à savoir : la photoréponse (I_{ph}), la responsivité (R), la détectivité (D) ainsi que le rendement quantique externe et interne (EQE et IQE).

4/ Élaboration de films de $Cu_2Zn(SnGe)S_4$ (CZTGeS) par l'ALP

Le dopage au germanium a déjà prouvé son effet bénéfique sur la microstructure de films de CZTS(Se) ainsi que sur leurs performances PVs dans les cellules de configuration classique. Pour cette raison, nous proposons de capitaliser sur les résultats obtenus dans l'article #2 et incorporer cette fois-ci le Ge avec le Zn dans la structure kèsterite et étudier en détails son effet sur les propriétés physiques de films élaborés aussi bien structurales que fonctionnelles.