Caractérisation d'absorbeurs en CZTS par spectroscopie Raman

Pierre Rousse[1,2], Alexandre Jaffré[1,2], Corentin Berthier[2,3,4], Romain Bodeux[2,3,4], Giovanni Altamura[2], Arouna Darga[1,5]

Le composé quaternaire Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) présente plusieurs caractéristiques intéressantes en tant qu'absorbeur de cellule photovoltaïque : il possède un bon coefficient d'absorption ($\sim 10^4\ cm^{-1}$ [1]) et une énergie de gap adaptée ($\sim 1.5\ eV$ [1]). Le cuivre, l'étain, le zinc et le soufre ont en outre l'avantage d'être des éléments abondants et non-toxiques.

Le domaine de stabilité du CZTS étant restreint [2], une ou plusieurs phases secondaires peuvent se former au cours de la synthèse du CZTS. La présence de ces phases secondaires dans l'absorbeur limiterait les performances de la cellule finale. La spectroscopie Raman permet d'identifier les phases secondaires présentes à la surface ($\sim$ 100 nm) de l'absorbeur. L'évaluation de la quantité de phase secondaire se fait de manière standard à l'aide d'une cartographie μ-Raman point par point de la surface de l'échantillon. Il est ensuite possible de représenter $\zeta = I_{Phase\ secondaire}/(I_{Phase\ secondaire} + I_{Phase\ principale})$ en fonction de la position, comme présenté figure 1**a**, où le SnS_2 est la phase secondaire. Les grandes valeurs de ζ indiquent alors les zones riches en SnS_2 tandis que les petites valeurs de ζ indiquent les zones riches en CZTS. La représentation figure 1**a** en échelle de couleur continue donne un bon aperçu qualitatif de la répartition de la phase secondaire au sein de l'absorbeur ; il est cependant difficile de quantifier la présence de celle-ci avec ce type de représentation continue. Nous avons donc développé une méthode qui permet d'effectuer une analyse quantitative des cartographies obtenues.

Cette méthode consiste à utiliser une échelle discrète bicolore, figure 1**b**. Lorsque $\zeta > \widetilde{\zeta} = 0.5$, on considère que la phase secondaire est majoritaire ; lorsque $\zeta < \widetilde{\zeta} = 0.5$, on considère que la phase principale est majoritaire. Cette représentation permet de définir une frontière entre la phase secondaire et la phase principale. Il est alors possible d'évaluer la quantité de phase secondaire présente *via* le rapport de la surface occupée par la phase secondaire sur la surface totale de la cartographie. Cela permet également d'effectuer des analyses morphologiques propres aux images binaires comme la granulométrie.

La représentation de la figure 1**b** a été utilisée pour caractériser une série d'absorbeurs en CZTS déposés sur du molybdène et sur du silicium. Il est alors possible de mettre en évidence et quantifier la présence de ZnS et de SnS_2 dans ces absorbeurs.

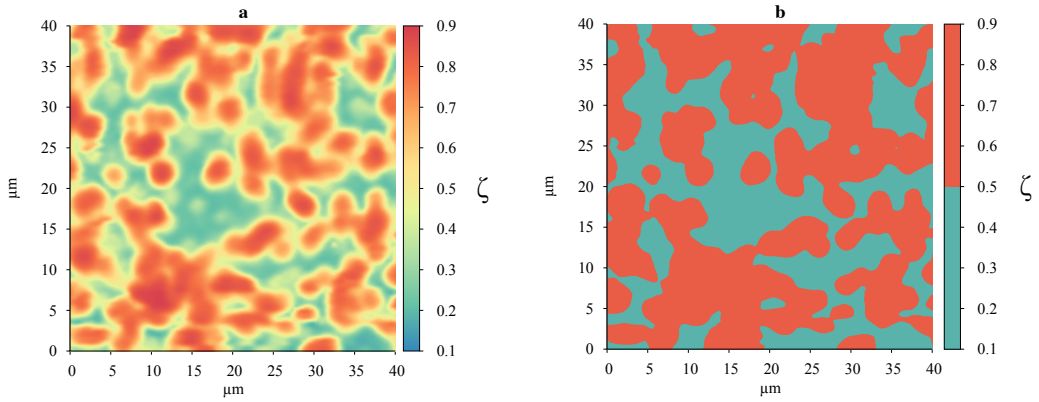

Figure 1: Cartographies Raman d'un échantillon de CZTS déposé sur silicium. Laser d'excitation : $\lambda = 532$ nm. $\zeta = I_{SnS_2}/(I_{SnS_2} + I_{CZTS})$. Sur l'image **b**, dans les zones en rouge, le SnS_2 est majoritaire alors que dans les zones en bleu, le CZTS est majoritaire. Il est possible d'obtenir le même type d'image lorsque la phase secondaire est le ZnS, et la phase principale le CZTS, en représentant le rapport $I_{ZnS}/(I_{ZnS}+I_{CZTS})$.

[1] GeePs : CNRS UMR 8507, CentraleSupélec, Université Paris-Sud, Sorbonne Universités-UPMC Paris VI ; 11 rue Joliot-Curie, Plateau du Moulon ; F-91190 Gif-sur-Yvette Cedex, France

[2] IPVF ; 8 rue de la Renaissance 92160 Antony, France
[3] EDF ; 6 quai Watier, 78400 CHATOU, France
[4]IRDEP : UMR 7174 (EDF, CNRS, Chimie Paris Tech) ; 6 quai Watier - BP 49 78401 CHATOU Cedex, France
[5] Sorbonne Universités-UPMC Paris VI : UMR 8507, GeePs ; F-91190 Gif-sur-Yvette, France

[1] Hinori Katagiri et *al*. Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 2009.

[2] Shiyou Chen et *al*. Classification of Lattice Defects in the Kesterite Cu_2ZnSnS_4 and $Cu_2ZnSnSe_4$ Earth-Abundant Solar Cell Absorbers. *Advanced Materials*, 2013.