UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Raphaël FILLON

Thèse dirigée par **Henri MARIETTE**
et codirigée par **Frédérique DUCROQUET**

préparée au sein **du CEA Grenoble**
et de **L'Ecole Doctorale D'Ingénierie - Matériaux Mécanique Energétique Environnement Procédés Production (I-MEP^2)**

Etude des propriétés électroniques de couches minces de CZTSSe

Thèse soutenue publiquement le **20 Octobre 2016**,
devant le jury composé de :

M^{me} Marie-Paule BESLAND
Professeur à l'IMN Nantes, Rapporteur

M. Zakaria DJEBBOUR
Maître de Conférences au laboratoire GeePs à Paris, Rapporteur

M^{me} Maarja GROSSBERG
Chercheur à l'Université de Tallinn, Examinateur

M. Daniel BELLET
Professeur à l'INP Grenoble, Examinateur

M. Georges BREMOND
Professeur à l'INSA Lyon, Examinateur

M. Henri MARIETTE
Directeur de Recherche CNRS à l'INAC, Directeur de thèse

M^{me} Frédérique DUCROQUET
Chargée de Recherche CNRS à l'IMEP-LAHC, Co-Directeur de thèse

M. Louis GRENET
Ingénieur de Recherche au CEA Grenoble, Examinateur

Liste Production Scientifique

Articles

— Charles Roger, Giovanni Altamura, Fabrice Emieux, Olivier Sicardy, Frédéric Roux, Raphaël Fillon, Pascal Faucherand, Nicolas Karst, Hélène Fournier, Louis Grenet, Frédérique Ducroquet, Arnaud Brioude et Simon Perraud, *Sodium-doped Mo back contacts for Cu(In,Ga)$_2$ solar cells on Ti foils : Growth, morphology, and sodium diffusion*, 2014, Journal of Renewable and Sustainable Energy, 6(1) :011405.

— Giovanni Altamura, Louis Grenet, Charles Roger, Frédéric Roux, Valérie Reita, Raphaël Fillon, Hélène Fournier, Simon Perraud et Henri Mariette, *Alternative back contacts in kesterite $Cu_2ZnSn(S_{1-x}Se_x)_4$ thin film solar cells*, 2014, Journal of Renewable and Sustainable Energy, 6(1) :011401.

— Louis Grenet, Pauline Grondin, Karol Coumert, Nicolas Karst, Fabrice Emieux, Frédéric Roux, Raphaël Fillon, Giovanni Altamura, Hélène Fournier, Pascal Faucherand et Simon Perraud, *Experimental evidence of light soaking effect in cd-free $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$-based solar cells*, 2014, Thin Solid Films, 564 :375-378.

— Louis Grenet, Raphaël Fillon, Giovanni Altamura, Hélène Fournier, Fabrice Emieux, Pascal Faucherand et Simon Perraud, *Analysis of photovoltaic properties of $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$-based solar cells*, 2014, Solar Energy Materials and Solar Cells, 126 :135-142.

Conférences

— Photovoltaic Technical Conference (PVTC) 2014, 21 - 23 mai, Aix-en-Provence, France, présentation orale.

— Workshop : 2^e rencontres françaises sur les kesterites pour applications photovoltaïques, 20 Juin 2014, Grenoble, présentation orale.

Brevet

— Louis Grenet, Giovanni Altamura, David Kohen, Raphaël Fillon et Simon Perraud, *Procédé de réalisation d'une jonction pn dans une cellule photovoltaïque à base de CZTS et cellule photovoltaïque en configuration superstrat et à base de CZTS*, WO2015015367, 2015.

Table des matières

1 Introduction **13**

1.1 L'énergie photovoltaïque 14

1.1.1 Le spectre solaire 14

1.1.2 Les porteurs de charge dans un semi-conducteur 15

1.1.3 La jonction p-n 15

1.2 Les couches minces 16

1.2.1 Contexte 17

1.2.2 Applications 17

1.3 Positionnement de la thèse 19

2 État de l'art **21**

2.1 Le CZTSSe 21

2.1.1 Structure cristalline 21

2.1.2 Propriétés optiques 24

2.1.3 Défauts et dopage 24

2.1.4 Phases cristallines mineures 26

2.1.5 Méthodes de fabrication 26

2.2 Revue de rendement 27

2.3 Mesures électriques en température sur le CZTSSe 28

2.3.1 Mesures courant-tension I(V) 28

2.3.2 Mesures d'admittance 29

3 Techniques expérimentales **31**

3.1 Procédé d'élaboration 31

3.1.1 Le contact arrière 31

3.1.2 Le CZTSSe 31

3.1.3 La couche tampon 34

3.1.4 Le contact avant 34

3.2 Caractérisation physico-chimique du matériau 35

3.2.1 Méthodes de caractérisation 35

3.2.2 Mesures de caractérisation du CZTSSe 36

3.3 Caractérisation électrique du dispositif . . . 38
3.3.1 Mesures I(V) sous éclairement . . . 38
3.3.2 Mesures J(V) sous obscurité . . . 43
3.4 Caractérisation en température . . . 44
3.4.1 Dispositif expérimental : le cryostat . . . 44
3.4.2 Montage des échantillons sur boîtier DIL . . . 45
3.4.3 Calibration du cryostat en température . . . 46

4 Caractérisation électrique du CZTSSe en température 49
4.1 Analyse des défauts dans une jonction p-n . . . 49
4.1.1 Les types de défauts . . . 49
4.1.2 Les recombinaisons . . . 50
4.1.3 Réponse d'un défaut à un signal de tension . . . 52
4.1.4 Mesure de capacité . . . 53
4.1.5 Spectroscopie d'admittance . . . 54
4.2 Caractérisation électrique des échantillons . . . 58
4.2.1 Mesures C(V) . . . 58
4.2.2 Spectroscopie d'admittance . . . 63
4.2.3 Caractéristique densité de courant-tension . . . 69
4.3 Conclusion . . . 73

5 Calcul de l'admittance 75
5.1 Les bases du calcul . . . 75
5.2 Calcul de l'admittance en régime alternatif . . . 78
5.3 Comparaison aux mesures expérimentales . . . 81
5.3.1 La capacité . . . 81
5.3.2 La conductance . . . 82
5.3.3 Mesure de résistance . . . 83
5.3.4 Conclusion . . . 83

6 Phénomènes de transport dans le CZTSSe 85
6.1 La percolation . . . 85
6.1.1 Les fluctuations de potentiel . . . 86
6.1.2 Mise en évidence expérimentale . . . 87
6.2 Calcul et comportement de l'admittance avec des fluctuations de potentiel. . . . 88
6.2.1 Calcul de l'admittance . . . 88
6.2.2 Réponse d'un défaut à un signal de tension en intégrant les fluctuations de potentiel 93
6.2.3 Conclusion . . . 96
6.3 Le transport par hopping . . . 97
6.3.1 La loi Universelle de conductivité . . . 97
6.3.2 Description du hopping . . . 99

6.3.3 Différents types de hopping . . . 102
6.4 Mise en évidence de la relaxation diélectrique dans les mesures de conductivité . . . 105
6.4.1 Description de la relaxation en énergie des porteurs de charge et de la conduction par hopping . . . 105
6.4.2 Contribution de la relaxation diélectrique . . . 109
6.5 Conclusion . . . 112

7 Conclusion **115**
7.1 Travaux réalisés . . . 115
7.2 Perspectives . . . 117

A Résolution de l'équation de Poisson petit signal **119**

B Calcul de l'expression de C_{mes} et G_{mes} **121**

Liste d'abréviations

ac	Courant alternatif
AM	Air Masse
CdTe	Tellurure de Cadmium
CIGS	$Cu(In,Ga)Se_2$
CZTS	Cu_2ZnSnS_4
CZTSe	$Cu_2ZnSnSe_4$
CZTSSe	$Cu_2ZnSn(S,Se)_4$
dc	Courant continu
DIL	Dual inline package
DLCP	Drive Level Capacitance Profiling
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DOS	Densité d'états
EDS	Energy dispersive spectroscopy
EQE	External Quantum Efficiency
FF	Fill factor
GDS	Glow discharge spectroscopy
IBM	International business machines
IMEC	Institut de micro-électronique et composants
MEB	Microscope électronique à balayage
MP	Puissance Maximale
NNH	Nearest neighbor hopping
RF	Radio fréquence
SLG	Soda-Lime Glass, verre sodocalcique
SRH	Shockley-Read-Hall
TCO	Transparent Conductive Oxide, Oxyde transparent conducteur
TE	Transport d'Energie
VRH	Variable range hopping
V_X	Lacune de l'élément X
X_Y	Antisite de l'élément Y substitué par X
ZCE	Zone de Charge d'Espace
ZQN	Zone Quasi Neutre

Liste des symboles

Symbole	Grandeur	unités
α	Coefficient d'absorption	cm^{-1}
ε	Permittivité	$F.m^{-1}$
ε_0	Constante diélectrique du vide	$F.m^{-1}$
ε_r	Permittivité relative	-
η	Rendement de conversion d'une cellule photovoltaïque	-
$\sigma_{n,p}$	Section efficace de capture d'un électron, d'un trou	cm^2
σ	Conductivité	$S.cm^{-1}$
τ	Temps de vie	s
θ	Angle d'incidence	$^\circ$
$\upsilon_{thn,p}$	Vitesse thermique des électrons, des trous	$m.s^{-1}$
ξ_0	Constante indépendante de la température	-
A	facteur d'idéalité d'une diode	-
a	Paramètre de maille	nm
C	Capacité	F
C_{geo}	Capacité géométrique	F
C_{HF}	Capacité haute fréquence	F
C_{BF}	Capacité basse fréquence	F
c	Paramètre de maille	nm
$c_{n,p}$	Taux de capture d'électrons, de trous	s^{-1}
E_a	Energie d'activation	eV
E_C	Niveau d'énergie de la bande de conduction	eV
E_g	Energie de bande interdite	eV
E_m	Energie de mobilité	eV
E_{photon}	Energie d'un photon	eV
E_V	Niveau d'énergie de la bande de valence	eV
$e_{n,p}$	Coefficient d'émission d'électrons, de trous	s
E_T	Niveau d'énergie du transport d'énergie	eV
E_t	Niveau d'énergie d'un défaut	eV
f	Fréquence	Hz
G	Conductance	S
h	Constante de Planck	
I	Courant	A
I_0	Courant de saturation sous obscurité	A
I_{00}	Courant de référence	A
I_{diode}	Courant d'une diode idéale sous obscurité	A
I_{light}	Courant d'une diode sous éclairement	A

Symbole	Grandeur	unités
I_{MP}	Courant au point de puissance maximale	A
I_{ph}	Courant photogénéré	A
I_{SC}	Courant de court circuit	A
J	Densité de courant	$A.cm^{-2}$
J_{SC}	Densité de courant de court circuit	$A.cm^{-2}$
k	Constante de Bolztmann	$J.K^{-1}$
k_α	Raie d'émission principale	-
N_t	Concentration totale de défauts	cm^{-3}
N_A	Concentration de niveaux accepteurs	cm^{-3}
N_D	Concentration de niveaux donneurs	cm^{-3}
n	Concentration d'électrons	cm^{-3}
n_t	Concentration de défauts occupés par des électrons	cm^{-3}
P_{MP}	Point de puissance Maximale	-
p	Concentration de trous	cm^{-3}
p_t	Concentration de défauts occupés par des trous	cm^{-3}
q	Charge élémentaire	eV
q-dc	Quasi - courant direct	-
R_S	Résistance série	$\Omega.cm^2$
R_{Sh}	Résistance de fuite	$\Omega.cm^2$
S	Surface d'une cellule solaire	cm^2
V_D	Potentiel de diffusion	V
V_{MP}	Potentiel au point de puissance maximale	V
V_{OC}	Tension de circuit ouvert	V
W	Longueur de la zone de charge d'espace	nm
W_{TE}	Largeur de transition de saut	m
ω	Pulsation	$rad.s^{-1}$
ω_0	Pulsation de résonance	$rad.s^{-1}$
Y	Admittance complexe	S

Chapitre 1

Introduction

L'énergie solaire est une ressource considérée comme inépuisable à l'échelle humaine. Le photovoltaïque est la technologie qui convertit l'énergie du spectre solaire en courant électrique direct à partir de matériaux semi-conducteurs. Initialement, le photovoltaïque a été étudié pour des applications spatiales dans les années 1950 [1]. L'objectif était d'alimenter les appareils spatiaux de manière quasi-illimitée. A partir des années 70, les applications terrestres se développent [1]. Aujourd'hui, le photovoltaïque est utilisé comme moyen de production d'énergie avec des centrales électriques photovoltaïques qui alimentent le réseau. Il existe d'autres applications plus variées comme les projets Solar Impulse [1] ou des applications nomades. La figure 1.1b représente un dispositif qui sert à alimenter des appareils électriques type téléphone portable. Il convient de savoir quelle est la disponibilité de l'énergie solaire et comment la convertir en électricité.



(a) Avion du projet solar impulse 1



(b) Chargeur nomade pour appareil électronique

FIGURE 1.1 – Différentes utilisations de dispositifs photovoltaïques

1. Le projet Solar Impulse a pour objectif de réaliser un tour du monde avec un avion alimenté seulement en énergie photovoltaïque représentée sur la figure 1.1a. Solar impulse 2 a fini son tour du monde au mois de juillet 2016

1.1 L'énergie photovoltaïque

1.1.1 Le spectre solaire

Le spectre électromagnétique émis par le soleil est équivalent à celui d'un corps noir à la température de 5800 K. La puissance de ce rayonnement par unité de surface, l'irradiance, arrivant sur la Terre est de 1366 W.m^{-2}. Cependant, le spectre électromagnétique traverse plusieurs couches atmosphériques avant d'atteindre la surface de la Terre. Ces couches sont composées de différents gaz, comme l'ozone ou le dioxyde de carbone qui absorbent une partie du rayonnement. La puissance exploitable sur Terre est donc plus faible et dépend de l'épaisseur d'atmosphère traversée. La distance traversée par le rayonnement solaire dans l'atmosphère est appelée masse d'air [2]. Elle est fonction de l'angle d'incidence θ par rapport au zénith. Elle vaut :

$$AM = \frac{1}{cos\theta} \tag{1.1}$$

Dans le but de standardiser les mesures au niveau international, un spectre de référence a été défini. C'est le spectre AM1.5G (G pour global) qui correspond au rayonnement solaire traversant une masse d'air de 1,5, avec un angle θ de 48,2° par rapport au zénith. Le spectre AM1.5G est représenté sur la figure 1.2. Le terme global signifie que le spectre tient compte du rayonnement direct et du rayonnement diffus. Le rayonnement direct est celui qui provient directement du soleil. Le rayonnement diffus est celui qui provient de la diffusion de la lumière du soleil sur les particules constituant l'atmosphère dans toutes les directions autres que celle du soleil. L'irradiance exploitable dépend donc de la position où l'on se trouve par rapport à l'incidence des rayons du soleil. L'irradiance du spectre AM1.5G est de 1000 W.m^{-2}.

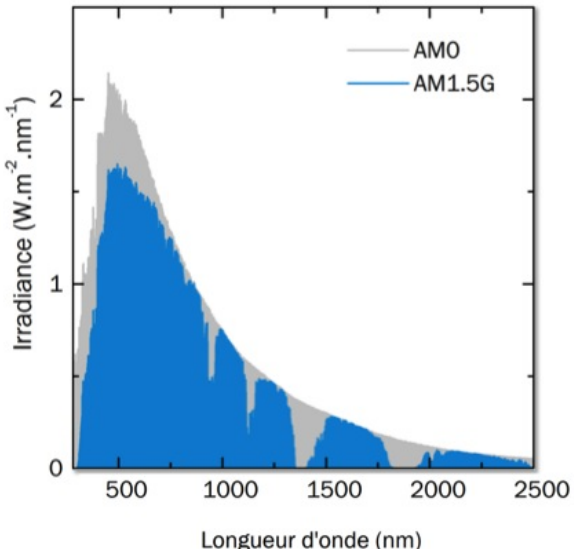


FIGURE 1.2 – Superposition du spectre du soleil AM0 (spectre solaire avant sa traversée de l'atmosphère) et du spectre AM1.5G [3]

1.1.2 Les porteurs de charge dans un semi-conducteur

Le rayonnement solaire disponible sur Terre peut être converti en électricité. Pour cela, la conversion de la lumière en énergie photovoltaïque repose sur les propriétés des matériaux semi-conducteurs à absorber la lumière. Lorsque l'énergie du photon hμ est supérieure à la largeur de bande interdite E_g du matériau semi-conducteur, le photon absorbé transfère son énergie à un électron dans la bande de valence qui est promu dans la bande de conduction, tel que représenté sur la figure 1.3. L'électron excité laisse un état inoccupé dans la bande de valence. Cet état est modélisé par un trou, une particule fictive porteuse d'une charge positive : l'absorption du photon génère une paire électron-trou. L'électron excité relâche son excédent d'énergie par thermalisation dans le réseau cristallin en émettant un phonon.

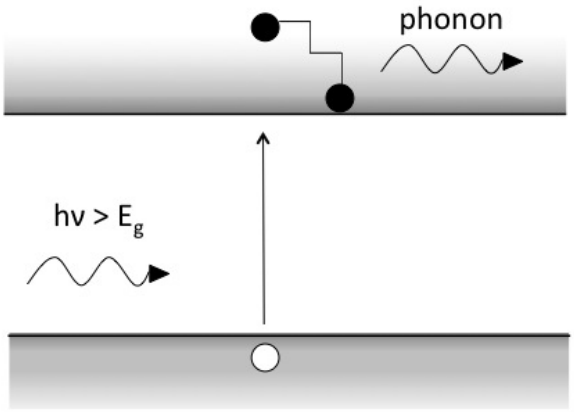


FIGURE 1.3 – Mécanisme d'absorption d'un photon dans un semi-conducteur : $h\nu > E_g$

Cependant, un matériau semi-conducteur seul ne permet pas de générer un courant électrique. Après absorption d'un photon, les charges libres ont un temps de vie caractéristique τ dans leurs bandes respectives. Au bout du temps τ, les charges se recombinent. Pour créer un courant, il faut collecter les charges pendant leur temps de vie. C'est l'objectif d'une jonction p-n.

1.1.3 La jonction p-n

Une jonction p-n est l'association d'une partie d'un semi-conducteur dopée n et d'une autre partie dopée p qu'on peut voir schématiquement sur la figure 1.4. Lorsque les deux parties de la jonction p-n sont constituées du même matériau, la jonction est une homojonction. Lorsque la partie n et la partie p sont constituées de matériaux différents, la jonction est appelée hétérojonction. Les porteurs de charge majoritaires diffusent dans la jonction où leur concentration est la plus faible. Dans la partie n, les électrons diffusent vers la partie p, et dans la partie p, les trous diffusent vers la partie n. Il en résulte une zone proche de l'interface qui est constituée de charges fixes et désertée en porteurs de charge. Cette zone est appelée zone de déplétion, ou encore Zone de Charge d'Espace (ZCE). Dans la ZCE, la neutralité électrique n'est plus respectée et il se crée un champ électrique. Ce dernier s'oppose à la diffusion des électrons et des trous en accélérant les électrons dans une direction contraire à $\overrightarrow{E}$ et accélère les trous dans la direction de $\overrightarrow{E}$. Ce phénomène est appelé dérive. Quand il est atteint, une différence de potentiel

V_d est formée dans la jonction. L'ensemble de la jonction p-n ainsi que les phénomènes décrits sont représentés sur la figure 1.4.

La cellule photovoltaïque est constituée de la jonction p-n à laquelle sont ajoutées des électrodes aux extrémités. Elles permettent de récolter les charges photogénérées qui sont séparées par le champ électrique. Hors de la zone de déplétion et en supposant la jonction à l'état d'équilibre, la neutralité électrique est respectée. Les zones de part et d'autre de la ZCE sont appelées Zones Quasi-Neutres (ZQN). Les porteurs de charge libres se déplacent par diffusion dans les ZQN. Ainsi, au bout du temps τ, si ces charges ne sont pas collectées, elles se recombinent. La longueur de diffusion d'une charge est définie comme étant la distance qu'elle parcourt pendant sa durée de vie τ avant de se recombiner. Les charges photogénérées dans les ZQN sont collectées uniquement lorsqu'elles sont générées à une distance inférieure à leur longueur de diffusion par rapport à la jonction p-n.

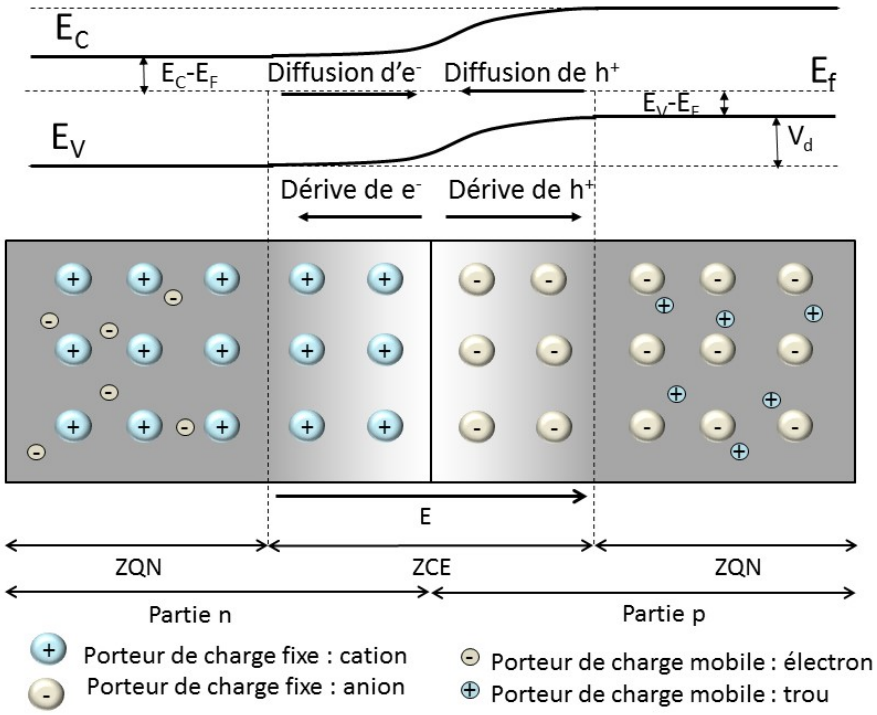


FIGURE 1.4 – Schéma d'une jonction p-n

1.2 Les couches minces

La jonction p-n permet de séparer les porteurs de charge et de créer un courant électrique. Pour cela, il faut que le ou les matériaux constituant la jonction p-n absorbent la lumière. Les différents semi-conducteurs utilisés classiquement pour les cellules photovoltaïques présentent des propriétés différentes en termes d'absorption de la lumière, leur épaisseur n'est pas équivalente pour absorber en quantité similaire la lumière du spectre solaire et cela influe sur leur tenue mécanique. En fonction des applications,

ce ne sont pas les mêmes matériaux qui sont utilisés. La partie suivante précise le contexte dans lequel les cellules photovoltaïques se sont développées et vers quelles applications se destine le CZTSSe qui est le matériau étudié.

1.2.1 Contexte

Le photovoltaïque comme source d'énergie est étudié depuis les années 1950 [1, 2]. Le laboratoire Bell fabrique les premières cellules photovoltaïques à base de silicium avec 6% de rendement en 1954. C'est d'abord le marché du silicium cristallin qui connait un essor important. C'est un matériau bien connu du fait de son utilisation en micro-électronique et devient un matériau leader dans la technologie photovoltaïque. Cependant, sa bande interdite est indirecte. Avec cette contrainte, l'épaisseur effective de silicium nécessaire pour absorber efficacement la lumière doit être de l'ordre de la centaine de microns. Cette contrainte rend la synthèse des cellules photovoltaïques à base de silicium très peu compatible avec l'utilisation de substrats souples.

Dans ce contexte, la technologie des couches minces est une alternative intéressante au silicium. Une couche mince est une couche dont l'épaisseur est au maximum de l'ordre d'une dizaine de micromètres. Parmi les couches minces, celles à base de cuivre, d'indium, de gallium et de sélénium ($Cu(In,Ga)Se_2$: CIGS) et celles à base de tellurure de cadmium (CdTe) offrent les meilleurs rendements. Elles sont utilisées à grande échelle dans l'industrie photovoltaïque. Ces semi-conducteurs ont des bandes interdites directes. Ils absorbent efficacement la lumière sur une épaisseur de l'ordre du micromètre. Les couches minces sont environ 100 fois plus fines que les cellules photovoltaïques à base de Si. Le CdTe et le CIGS peuvent être déposés sur des substrats souples. Les meilleures cellules de CdTe et de CIGS fabriquées en laboratoire présentent respectivement des rendements de 22,1% et de 22,6% [4]. Cependant, ces couches minces contiennent des éléments rares, l'indium et le tellure, ce qui limite la pertinence de ces deux technologies pour des productions d'énergie à l'échelle du terawatt.

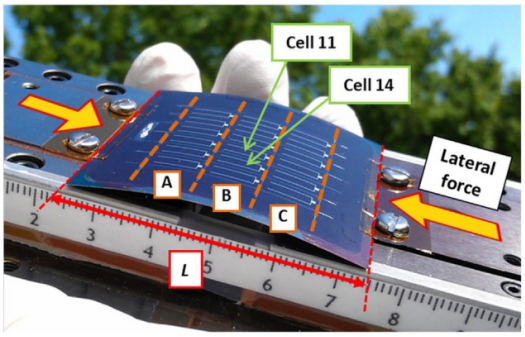
Les couches minces de CZTSSe sont composées de cuivre, de zinc, d'étain, de soufre et/ou de sélénium. Elles offrent une alternative pour pallier le problème de rareté du tellure avec le CdTe et de l'indium avec le CIGS. Le CZTSSe a une bande interdite directe et modulable entre 1 eV et 1,5 eV [5]. Son coefficient d'absorption est élevé et il peut être déposé sur des substrats souples. Grâce à ses caractéristiques et à la relative abondance des éléments le constituant, le CZTSSe, est un candidat prometteur pour remplacer le CdTe et le CIGS dans la filière du photovoltaïque en couches minces. Actuellement, la cellule la plus performante a été synthétisée par le laboratoire International Business Machines (IBM) et son rendement est de 12,6% [6]. Pour être compétitif avec les autres technologies photovoltaïques en couche mince, il faut augmenter significativement le rendement des cellules photovoltaïques à base de CZTSSe.

1.2.2 Applications

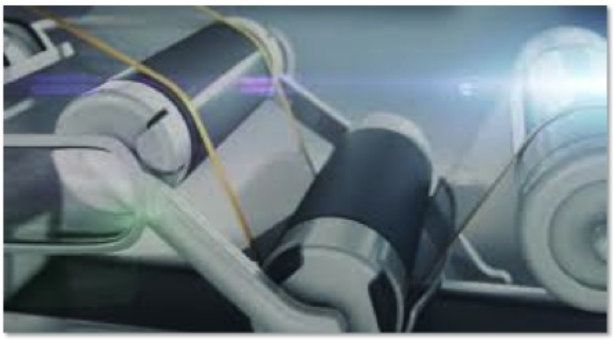
Les deux parties de la jonction p-n d'un cellule photovoltaïque en couche mince ont des fonctions distinctes. Une partie a pour rôle d'absorber la lumière du spectre du soleil. Elle est appelée couche absorbeur et mesure quelques micromètres. L'autre couche sert à former le champ électrique interne à la jonction pour la séparation des porteurs de charge. Elle est appelée couche tampon et est plus fine que

l'absorbeur. De cette manière, l'épaisseur de l'ensemble des matériaux actifs d'une cellule photovoltaïque en couche mince ne dépasse pas la dizaine de micromètres. Cela implique que ces couches actives doivent être déposées sur des substrats pour assurer leur tenue mécanique. Ce paramètre offre des perspectives intéressantes. Les substrats utilisés peuvent être légers, flexibles et conformables. La figure 1.5a représente un ensemble de cellules photovoltaïques à base de CIGS déposées sur un substrat en verre ultra-fin flexible. Un des avantages directs de ce type de substrat est de pouvoir poser des panneaux photovoltaïques sur des supports courbés.

Un autre avantage particulièrement intéressant du point de vue industriel est de pouvoir fabriquer des cellules grâce à des procédés roll-to-roll. Elles suivent les différentes étapes de fabrication en étant entraînées par des rouleaux. Cela permet la création de ligne de production pour la fabrication des cellules. Un aperçu du procédé roll-to-roll est illustré sur la figure 1.5b.



(a) Cellules photovoltaïques à base de CIGS fabriquées sur un substrat en verre ultra-fin et flexible [7]



(b) Fabrication de CIGS sur substrat flexible au laboratoire NREL par procédé roll-to-roll

FIGURE 1.5 – Exemples de cellules photovoltaïques en couches minces

1.3 Positionnement de la thèse

Le CZTSSe est un matériau prometteur dans la technologie des cellules photovoltaïques en couche mince. Il est constitué d'éléments abondants sur Terre en comparaison au CIGS et au CdTe, et de plus il possède une largeur de bande interdite qui se rapproche de celle qui permet une absorption optimale dans la limite de Shockley-Queisser [8]. Néanmoins, les cellules photovoltaïques à base de CZTSSe n'ont pas encore atteint les rendements supérieurs à plus de 20% obtenus par le CIGS et le CdTe.

Afin de trouver une explication à ces différences de rendements, plusieurs pistes sont explorées. Une de ces pistes concerne la structure cristalline du CZTSSe qui fait encore débat [5]. Il existe deux structures : kesterite et stanite. Ces deux structures sont similaires mais leur coexistence, ou encore leur influence respective sur les propriétés photovoltaïques du CZTSSe restent encore à déterminer. Ensuite, le CZTSSe étant un matériau quaternaire, les phases cristallines mineures sont nombreuses [9]. Cela provoque la co-existence du CZTSSe avec d'autres matériaux semi-conducteurs dans la cellule et peut avoir des effets néfastes sur le rendement photovoltaïque. D'autre part, l'origine du dopage du CZTSSe reste encore inconnue alors qu'elle est bien identifiée pour les cellules à base de CIGS. En conséquence, les défauts cristallographiques responsables du dopage constituent un sujet d'étude primordial.

Une étude a mis en évidence que parmi une sélection des meilleures cellules à base de CZTSSe dont le rendement est supérieur à 9% dans la littérature, il s'avère que la tension en circuit ouvert délivrée par la cellule est toujours inférieure à 60% de la tension maximale que la cellule pourrait délivrer d'après le rendement théorique de Shockley-Queisser [10]. Les défauts cristallographiques peuvent être responsables de ce déficit en tension. De plus, le CZTSSe possède une densité de défauts cristallographiques plus importante que celle du CIGS. Ce sont des mesures de photoluminescence du CZTSSe dont le pic est bien en dessous de la largeur de bande interdite du matériau qui ont permis de le mettre en évidence [11]. Les travaux de thèse se sont alors orientés vers la détection et l'identification des défauts cristallographiques.

La fabrication des cellules solaires à base de CZTSSe réalisées au cours de la thèse est décrite au chapitre 3. Le chapitre suivant présente l'ensemble des résultats de caractérisation électrique menée sur ces cellules. Des mesures de capacité et d'admittance en température et sous obscurité sont effectuées pour déterminer pour les premières, le dopage dans le matériau et pour les secondes, mettre en évidence les défauts profonds et leurs propriétés, telles que leur énergie d'activation. En parallèle, des mesures en température du courant sous obscurité sont présentées. Les résultats sont confrontés à ceux obtenus sur une cellule à base de CIGS. En comparaison avec le CIGS, le comportement du courant dans le CZTSSe à basse température est différent et n'est pas expliqué à l'heure actuelle. Dans les deux dernières parties du manuscrit, nous exploitons ces résultats expérimentaux à l'aide de modèles, l'objectif étant d'identifier les défauts, puis de déterminer l'influence qu'ils exercent sur les propriétés des cellules. La finalité est de développer des stratégies de synthèse du CZTSSe qui permettent de mettre en avant les effets positifs des défauts sur le rendement ou bien d'inhiber leurs effets négatifs.

Il est impératif d'étendre la compréhension des phénomènes électriques ayant lieu dans la jonction p-n des cellules photovoltaïques à base de CZTSSe pour pouvoir en produire avec des rendements compétitifs proches de ceux du CIGS ou du CdTe.

Chapitre 2

État de l'art

L'état de l'art concernant les cellules photovoltaïques à base de CZTSSe présente dans un premier temps les propriétés générales du matériau. Ensuite, une revue de rendement est effectuée qui reprend un historique de l'évolution des cellules photovoltaïques à base de CZTSSe. En fin de chapitre, nous présenterons les techniques de caractérisation utilisées sur le CZTSSe pour étudier les défauts cristallographiques.

2.1 Le CZTSSe

2.1.1 Structure cristalline

Les semi-conducteurs usuels les plus simples sont issus de la 4^e colonne du tableau périodique (colonne du Si). Ces éléments comptent 4 électrons de valence et cristallisent dans la maille diamant. En conservant le nombre d'électrons de valence et en doublant la maille élémentaire, il est possible de former des semi-conducteurs binaires, par exemple en substituant l'élément de la 4^e colonne par un élément de la 2^e colonne et un élément de la 6^e colonne. C'est le cas du CdTe qui cristallise dans la structure sphalérite cubique (ou zinc blende). C'est un semi-conducteur II-VI. Les semi-conducteurs à base de CIGS sont dérivés de la structure du CdTe dans lequel les atomes du groupe II sont remplacés par des atomes du groupe I et III qui donnent une structure du type : I-III-VI_2. Les semi-conducteurs à base de CZTSSe sont quant à eux dérivés du CIGS. L'atome du groupe III est remplacé par deux atomes des groupes II et IV formant une structure du type : I_2-II-IV-VI_4 qui est représentée sur la figure 2.1.

L'étude de la composition du CZTSSe réside dans le fait de représenter les compositions indépendamment les unes des autres des éléments cationiques, le cuivre, l'étain et le zinc et des éléments anioniques, le soufre et le sélénium. Pour cela, la composition du CZTSSe est usuellement représentée dans un diagramme ternaire. Il s'agit d'une coupe du diagramme quaternaire en trois dimensions dont les compositions des éléments anioniques sont fixes et seules les compositions des cations varient. Le diagramme ternaire d'un échantillon de CZTS pur est représenté sur la figure 2.2a. Chaque côté du triangle représente le pourcentage atomique d'un des trois cations du CZTSSe. A chaque point du diagramme, la somme des valeurs sur chaque axe est égale à 100%.

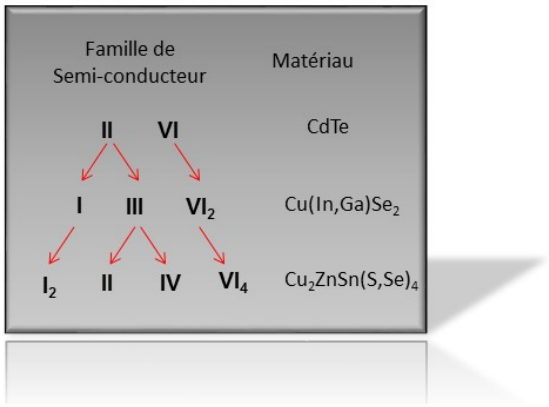
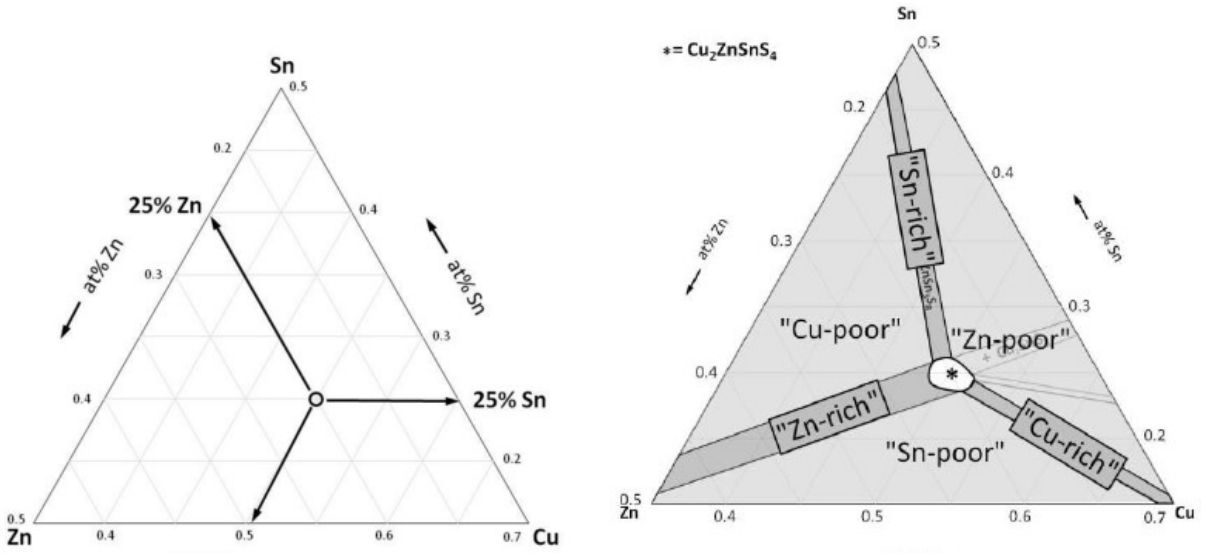


FIGURE 2.1 – Les familles de semi-conducteurs dont le CZTSSe est issu



(a) Diagramme ternaire du CZTS pur

(b) Diagramme ternaire du CZTS pur avec des phases cristallines mineures

FIGURE 2.2 – Diagramme ternaire représentant la composition en Cu, Sn et Zn et indiquant les phases cristallines mineures [12]

Olekseyuk *et al* [13] présentent un diagramme ternaire du CZTS pur à 400°C (figure 2.2b). La zone circulaire au centre de laquelle est noté un astérisque représente la zone d'existence du CZTS. Au delà de cette zone relativement étroite, six zones sont observables dans lesquelles des phases cristallines mineures se forment préférentiellement. Par contre, dans la zone d'existence du CZTS, les écarts à la stoechiométrie existent et introduisent des défauts ponctuels. L'exemple précédent peut être appliqué au CZTSSe. Les différentes phases cristallines mineures susceptibles de se former sont affichées dans le tableau 2.1, en fonction de l'élément X qui peut représenter le soufre et/ou le sélénium.

Le CZTSSe cristallise dans une structure type kesterite et/ou stannite qui est dérivée de celle des

Zone	Phase secondaire mineure
Pauvre en Cu	Cu_2ZnSnX_8 et ZnX
Riche en Cu	Cu_2X
Pauvre en Sn	Cu_2X et ZnX
Riche en Sn	Cu_2ZnSnX_8
Pauvre en Zn	CuSnX, Cu_2ZnSnX_8 et Cu_2X
Riche en Zn	ZnX

TABLE 2.1 – Phases secondaires attendues en fonction de la composition en éléments cationiques [14]

chalcopyrites, elle-même dérivée de la structure sphalérite-cubique (Zinc-Blende). Les structures kesterites et stannites diffèrent par les séquences d'empilements des cations sur l'axe c [5, 15, 16]. La figure 2.3 montre un empilement du type (-[CuSn]-[CuZn]-[CuSn]-[CuZn]-) pour la structure kesterite tandis que l'empilement pour la structure stannite est du type (-[ZnSn]-[Cu_2]-[ZnSn]-[Cu_2]-). Il est très probable d'avoir les deux types de structures dans un matériau car leurs énergies de formation diffèrent très peu (environ 3 meV par atome). La structure kesterite est celle qui aurait l'énergie la plus basse et serait donc la plus stable [17].

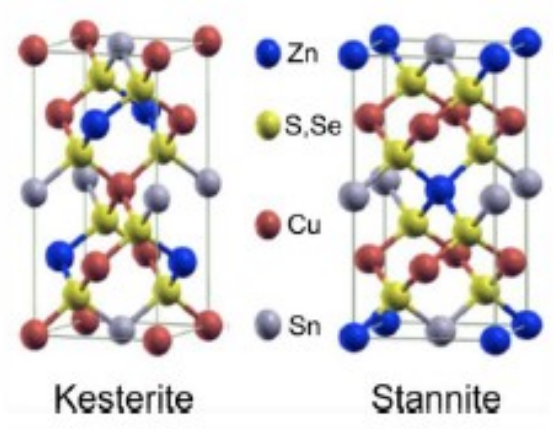


FIGURE 2.3 – Structures cristallines du $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$

La figure 2.4 montre que la structure cristalline du CZTSSe est composée de l'alternance de deux plans cationiques le long de l'axe c de la maille :

— Les plans de Cu et Sn situés à z=0 et z=1/2.

— Les plans de Cu et Zn situés à z=1/4 et z=3/4.

Chacun de ces plans est séparé par des plans d'anions. Les anti-sites de Cu_{Zn} et de Zn_{Cu} ont des enthalpies de formation basses dues à la charge et à la taille similaire des cations. Il en découle qu'une structure kesterite existe [10] dans laquelle les sites *2c* et *2d* de la figure 2.4 sont occupés de manière aléatoire par des atomes de Cu et de Zn. Cette structure désordonnée est mise en évidence par Schorr *et al.* [16] par des mesures de diffraction de neutrons.

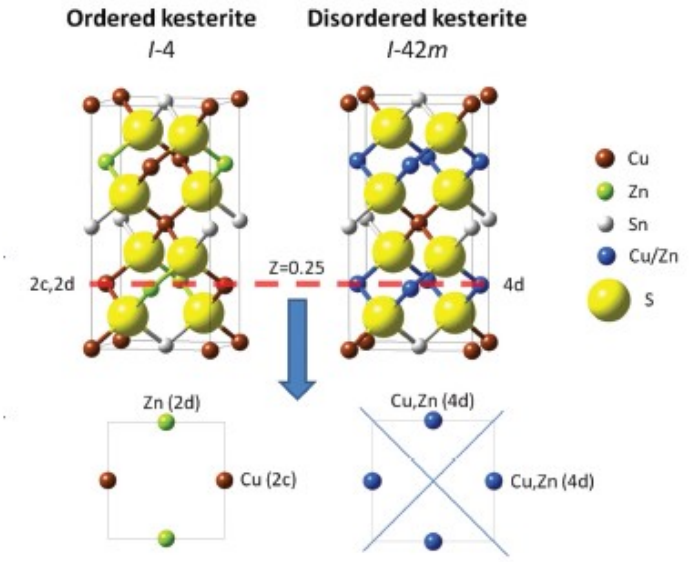


FIGURE 2.4 – Structures cristallines du $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ désordonné [10]

2.1.2 Propriétés optiques

L'énergie de bande interdite vaut 1,0 eV pour le CZTSe pur tandis que celle du CZTS pur est de 1,5 eV [5]. Elle varie entre ces deux valeurs pour le CZTSSe et peut être modulée grâce au taux de soufre et de sélénium dans le matériau [18]. Les valeurs des largeurs de bande interdite qui peuvent être atteintes sont proches de la valeur optimale qui permet une absorption du spectre solaire en atteignant la limite de Shockley-Queisser à 32% de rendement pour un absorbeur dont la largeur de bande interdite vaudrait 1,13 eV [8]. Chen *et al.* [19] montrent que la largeur de bande interdite peut être donnée par l'équation suivante :

$$E_G(x) = (1-x)E_G(CZTSe) + xE_G(CZTS) - bx(1-x) \tag{2.1}$$

où x représente le taux [S]/([S]+[Se]) et b est un paramètre d'ajustement appelé "bowing parameter" où b≃0,1 eV. La largeur de bande interdite est représentée par la figure 2.5.

Le CZTSSe possède un coefficient d'absorption supérieur à 10^4 cm^{-1} [20] au maximum d'émission du spectre solaire. Cela lui permet d'absorber au moins 90% de la lumière [10, 21] du spectre solaire sur une épaisseur relativement faible de l'ordre du micromètres.

2.1.3 Défauts et dopage

Le CZTSSe comporte des défauts cristallographiques. Leur étude est limitée aux défauts localisés. Lorsqu'ils s'ionisent, ils injectent des charges dans le réseau cristallin. Les défauts ont donc une influence non négligeable sur les propriétés électriques des semi-conducteurs et leur identification est primordiale.

La concentration des défauts dépend de leur énergie de formation [9, 22, 23]. La figure 2.6a montre les énergies de formation des défauts ponctuels dans le CZTS pur en fonction de la composition en Cu

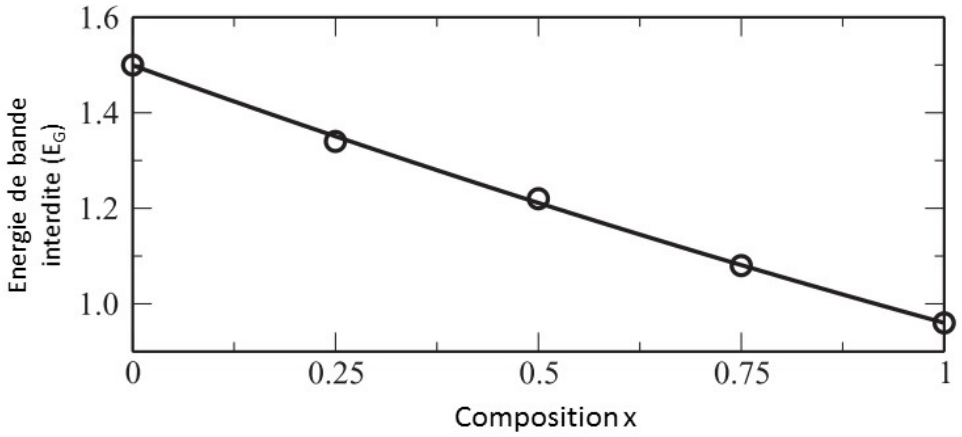
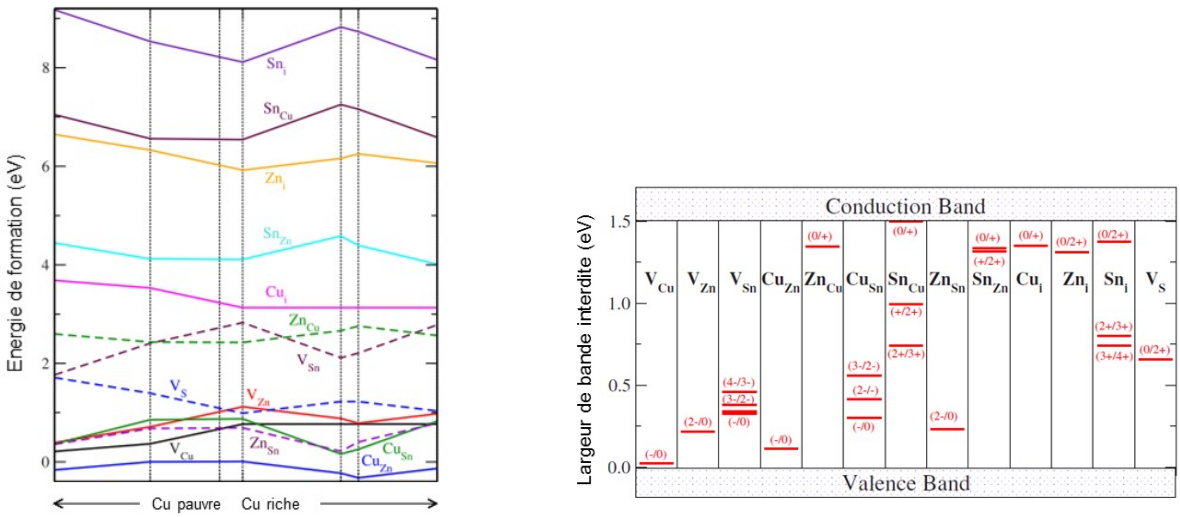


FIGURE 2.5 – Variation de l'énergie de bande interdite du CZTSSe en fonction de la composition x qui vaut pour ce schéma x = [Se]/([S]+[Se]) [19]

obtenues à partir de calculs *ab initio* [9]. Il apparaît que le défaut qui a l'énergie de formation la plus basse est l'antisite Cu_{Zn} (substitution d'un atome de cuivre à la place d'un atome de zinc). Ce serait donc le défaut accepteur présent en plus grande concentration. La figure 2.6b montre que le défaut qui a l'énergie d'ionisation la plus faible est V_{Cu}. Han *et al.* [24] expliquent que même si Cu_{Zn} est présent en plus grande quantité, ce seraient les lacunes de cuivre V_{Cu} qui fourniraient la majorité des trous étant plus proches de la bande de valence (50 meV) que ne l'est Cu_{Zn} (110 meV pour du CZTSe pur). Pour l'instant, le mécanisme de dopage du CZTSSe n'a pas été clairement mis en évidence. En revanche, il a été montré que le CZTSSe est un semi-conducteur de type p [25].

D'autres études mettent en évidence la formation de complexes de défauts neutres. Ces défauts



(a) Energies de formation des défauts.

(b) Energies de transition des défauts.

FIGURE 2.6 – Représentation de l'énergie de formation des défauts dans le CZTS en fonction de la composition en Cu et représentation des énergies de transition de ces défauts dans la bande interdite [9]

pourraient même être plus nombreux que les défauts isolés à cause de leur forte énergie de liaison [10]. Lafond *et al.* [26] montrent que le complexe [Cu_{Zn} + Zn_{Cu}] est en réalité le défaut qui se formerait le plus facilement. C'est un défaut neutre qui ne participe pas au dopage. De même, Chen *et al.* [23] mettent en évidence l'existence de complexes de défauts [Cu_{Zn}+Sn_{Zn}] et [2Cu_{Zn}+Sn_{Zn}] qui causeraient une baisse significative de la largeur de bande interdite. La littérature s'accorde expérimentalement sur le fait que les cellules qui présentent les meilleurs rendements s'écartent de la composition stoechiométrique et ont des compositions proches de [Cu]/([Zn]+[Sn])$\simeq$0,8 et [Zn]/[Sn]$\simeq$1,2 [23, 27] qui sont communément appelés "zinc riche" et "cuivre pauvre". En synthétisant du CZTSSe "zinc riche", Chen *et al.* expliquent que les complexes [Cu_{Zn}+Sn_{Zn}] et [2Cu_{Zn}+Sn_{Zn}] seraient présents en moindre quantité et nuiraient moins au fonctionnement des dispositifs photovoltaïques.

2.1.4 Phases cristallines mineures

Les meilleures cellules de CZTSSe ont une composition éloignée de la composition stoechiométrique ([Cu]/([Zn]+[Sn])$\simeq$0,8 et [Zn]/[Sn]$\simeq$1,2 [23, 27]). Dans ces conditions, le matériau n'est pas une phase pure de CZTSSe. En fonction de la concentration de Cu, de Zn, de Sn et des techniques de croissance utilisées, la quantité des phases cristallines mineures varie. Plusieurs études rapportent que la zone de stabilité du CZTSSe en fonction de la concentration de ses constituants est étroite [22, 28].

Il existe plusieurs études qui prouvent l'existence de phases cristallines mineures [29, 30]. Elles sont détectées en utilisant notamment des mesures de diffraction des rayons-X et des mesures de spectroscopie Raman. Chaque méthode prise séparément ne permet pas d'identifier toutes les phases potentiellement présentes dans les couches de CZTSSe. Par exemple, les phases mineures de ZnX et de Cu_2SnX_3 où X représente le soufre et/ou le sélénium induisent les même pics sur les diagrammes de diffraction des rayons-X et ne peuvent être séparées. La spectroscopie Raman complète l'identification des phases à condition que le matériau soit sondé avec des lasers avec la longueur d'onde adéquate. Le CZTSSe peut être identifié avec un laser vert à 532 nm qui excite ses modes principaux alors qu'il faut un laser à 325 nm pour pouvoir identifier les phases de ZnS [30].

Quelles que soient les méthodes de détection des phases cristallines présentes dans les échantillons de CZTSSe, la probabilité de formation de phases cristallines mineures est importante. C'est un paramètre qu'il faut contrôler durant la croissance du matériau.

2.1.5 Méthodes de fabrication

Plusieurs méthodes de synthèse existent pour le CZTSSe. Il est possible de les classer en méthode de synthèse par voie sèche et par voie humide.

Dépôts par voie sèche :

Les méthodes de dépôt par voie sèche se font sous vide. Il existe des procédés de fabrication en une étape qui consistent à réaliser une co-évaporation de tous les éléments [31]. L'objectif est de les déposer en une seule étape pour cristalliser le CZTSSe. Il existe de même des procédés de fabrication en deux étapes qui consistent dans un premier temps à déposer les éléments précurseurs (Cu, Zn, Sn). La 2^e étape consiste

à réaliser un recuit pour cristalliser le matériau. Les chalcogènes (S, Se) peuvent être ajoutés avec les précurseurs [32] ou bien pendant le recuit [33]. Ce dernier est appelé sélénisation ou sulfurisation selon l'élément ajouté.

Dépôts par voie humide :
Les méthodes de dépôt par voie humide regroupent les procédés dont les étapes de synthèse peuvent s'effectuer en phase liquide. Parmi ces techniques, la cellule photovoltaïque à base de CZTSSe qui a le meilleur rendement est synthétisée grâce à une solution d'hydrazine [6]. Ce solvant permet de solubiliser les précurseurs qui sont déposés sur le substrat de la cellule par spin-coating. Ensuite, un recuit des précurseurs sous atmosphère de soufre permet d'obtenir le CZTSSe. L'hydrazine est un produit toxique et facilement inflammable. Son utilisation n'est pas compatible avec une fabrication de cellules photovoltaïques à base de CZTSSe à grande échelle. Dans ce contexte, des équipes cherchent à synthétiser du CZTSSe par voie liquide sans utiliser d'hydrazine. Une technique assez répandue consiste à mélanger des particules d'encre avec du Cu, Sn et du Zn en phase liquide (acétate de cuivre, chlorure de zinc...) dans de la thiourée et du DMSO. Ensuite, les précurseurs sont recuits dans une atmosphère gazeuse pour former le CZT(S,Se) [34]. Avec cette méthode, Schnabel *et al.* [35] recuisent les précurseurs sous une atmosphère de $SnSe_2$ au lieu de Se et obtiennent une cellule avec 10,3% de rendement. Toujours en utilisant le DMSO, Haass *et al.* [36] développent un procédé de recuit en trois étapes et obtiennent une cellule de CZTSSe avec 11,2% de rendement. Il existe d'autres techniques de dépôt par voie humide comme l'électrodépôt [12] ou l'impression [37].

2.2 Revue de rendement

En 1997, Katagiri *et al.* [38] présentent la première cellule photovoltaïque à base de CZTS pur. Celle-ci est constituée d'une couche tampon en CdS, un contact arrière en Mo et un contact avant en ZnO:Al et a un rendement de 0,66%. Cette cellule est fabriquée par sulfurisation des précurseurs déposés par évaporation. Par la suite, le même groupe optimise leurs procédés de fabrication. Ils déposent les précurseurs sous vide et travaillent sur la gravure des oxydes métalliques restant en surface de la couche active à la fin du recuit. Ils obtiennent des dispositifs avec 6,7% de rendement [39] en 2008. En parallèle, les cellules photovoltaïques à base de sélénium pur sont aussi en cours de développement. Zoppi *et al.* [40] développent un dispositif photovoltaïque à base de CZTSe pur avec 3,2% de rendement en 2009. Le CZTSe est obtenu en sélénisant les précurseurs déposés par pulvérisation. Le mélange des chalcogènes dans l'alliage représente une avancée technologique majeure dans le domaine. Le laboratoire IBM développe une méthode de fabrication par voie humide qui consiste à déposer les précurseurs par spin-coating. Au préalable, ils sont tous dissous dans une solution d'hydrazine. Le matériau est ensuite obtenu par recuit. En quelques années, le procédé est développé et les rendements des cellules obtenus atteignent successivement 10,1% [41], 11,1% [21] puis 12,6% [6]. En parallèle, les travaux sur les matériaux contenant du soufre pur et du sélénium pur se développent. Brammertz *et al.* [42] développent en 2013 une cellule de laboratoire à base de CZTSe pur avec 9,7% de rendement par sélénisation de précurseurs déposés par pulvérisation. L'année suivante, avec le même procédé de fabrication, leur cellule à base de

CZTSe pur atteint 10,4% de rendement [43]. Kato *et al.* [44] de Solar Frontier développent du CZTS pur par sulfurisation des précurseurs. En contrôlant la structure d'empilement des précurseurs ainsi que les conditions de sulfurisation, ils obtiennent une cellule à base de CZTS avec 9,2% de rendement et est actuellement le record avec du soufre pur.

La courbe de progression de rendement des dispositifs à base de CZTSSe ressemble fortement à celle du CIGS représentée en pointillé noir sur la figure 2.7. Sur cette figure sont représentés les principaux rendements des cellules à base de CZTS pur, de CZTSe pur et de CZTSSe par voie humide ou sèche. Les triangles pleins représentent l'évolution des rendements obtenus au sein du laboratoire. Les procédés utilisés permettent d'obtenir des cellules à 7,2% de rendement.

La figure 2.7 souligne aussi l'existence de mini-modules et l'évolution de leurs rendements. Un mini-module est un dispositif comprenant quelques cellules photovoltaïques. Sugimoto *et al.* [45] développent en 2011, un mini-module à base de CZTS obtenu par sulfurisation des précurseurs déposés sous-vide. Le contact arrière est en Mo, la couche tampon en CdS et le contact avant en ZnO. En optimisant l'épaisseur déposée des précurseurs, un mini-module de 8,6% de rendement est obtenu. Par la suite, Solar Frontier, en combinant un procédé de sélénisation après une sulfurisation de précurseurs déposés par pulvérisation, ont réussi à obtenir un mini-module de 10,8% de rendement [44].

2.3 Mesures électriques en température sur le CZTSSe

Pour que les cellules photovoltaïques à base de CZTSSe présentent un intérêt commercial, il est nécessaire qu'elles atteignent des rendements de plus de 20%. Pour améliorer leur rendement, il est impératif de comprendre les mécanismes qui le limitent. En particulier, l'étude de l'activité des défauts est primordiale. A l'heure actuelle, la nature du dopage dans le CZTSSe n'est pas encore totalement connue [5] et l'optimisation des cellules photovoltaïques s'est beaucoup faite de manière empirique. Les mesures électriques telles que les mesures I(V) ou encore les mesures d'admittance sont beaucoup utilisées pour déterminer des caractéristiques électriques du matériau.

2.3.1 Mesures courant-tension I(V)

Les mesures de caractérisation électrique I(V) sont utilisées pour déterminer les paramètres basiques d'une cellule photovoltaïque. Les mesures effectuées à température ambiante sont plutôt bien interprétées dans la littérature. Cependant, dès qu'elles sont réalisées à basse température, des phénomènes apparaissent que les modèles utilisés usuellement n'expliquent pas. Gunawan *et al.* sont parmi les premiers à montrer que la résistance série du CZTSSe augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsque la température diminue [53]. Ils expliquent par la suite que l'origine de cette augmentation pourrait être dû au transport dans le matériau [54]. Brammertz *et al.* [42] pensent que l'augmentation de la résistance série en température est un phénomène activé thermiquement. Enfin, Weiss *et al.* [55] expliquent que l'augmentation de la résistance série aurait pour effet de produire le saut de capacité dans les mesures d'admittance en dessous d'une certaine température. Pour l'instant, il n'existe aucun modèle valable qui explique le comportement du courant des cellules de CZTSSe à basse température et les effets de l'augmentation de la résistance série sont mal connus.

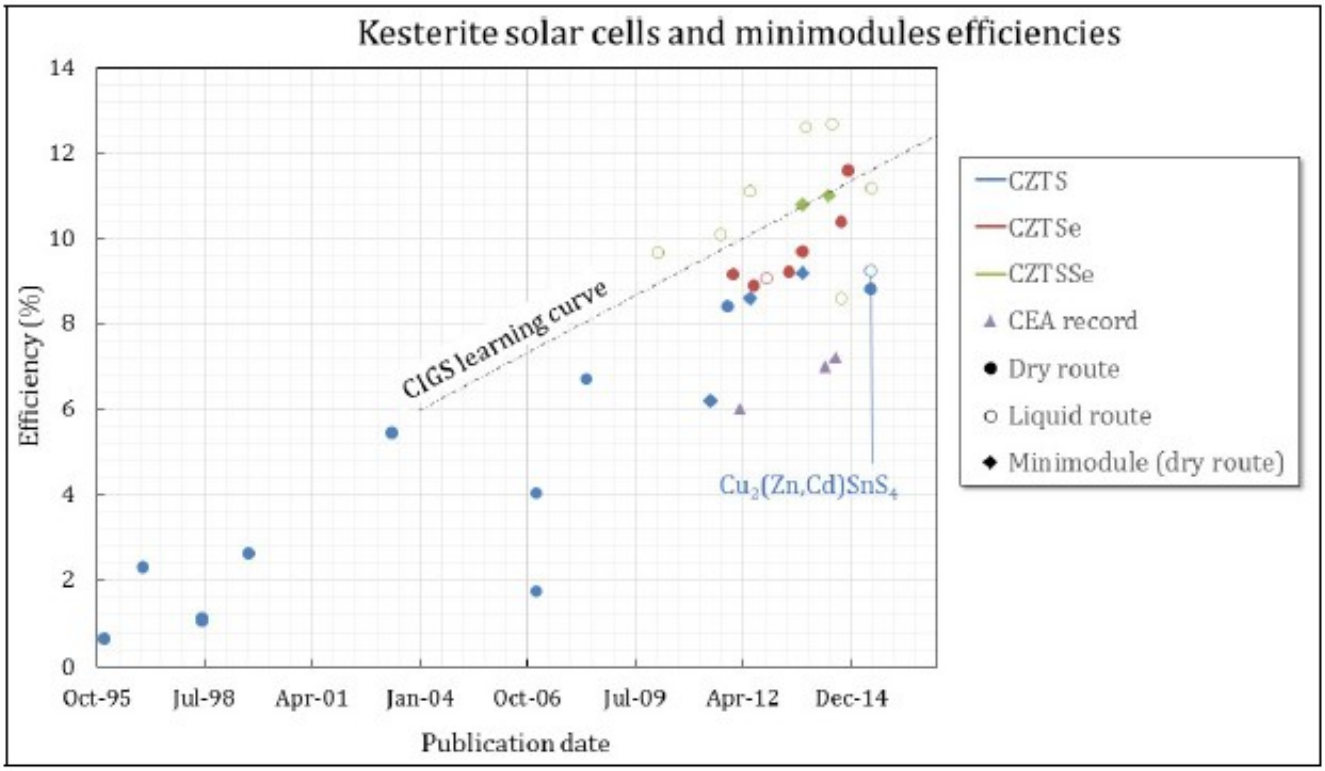


FIGURE 2.7 – Courbe de progression des efficacités des cellules solaires et mini-modules à base de CZTS (bleu), CZTSe (vert) et CZTSSe (rouge). Les cellules avec un absorbeur développé en voie sèche sont représentées par un cercle plein, celles avec un absorbeur synthétisé par voie liquide sont représentées par un cercle vide et les mini-modules (uniquement par dépôt en voie sèche) sont représentées par un losange plein. Ces données sont issues d'une sélection de publications représentatives [6, 20, 21, 31, 41–43, 45–50]. La courbe d'apprentissage du CIGS est issue d'un graphique du NREL [51] pour une période s'étendant de juin 1977 à juin 1993 [52]

2.3.2 Mesures d'admittance

Les mesures d'admittance sont aussi beaucoup utilisées pour caractériser les cellules photovoltaïques. Plus particulièrement, les mesures de capacité sont liées aux variations de charges. Les mesures de capacité en fonction de la tension C(V) permettent d'obtenir des profils de densité de porteurs de charge, tandis que les mesures de capacité en fréquence C(f) permettent d'obtenir des propriétés des défauts telles que leurs niveaux d'énergie.

Il existe peu de données dans la littérature de mesures C(V). En revanche, quelques profils de densité de charges dans le CZTSSe issus de mesures C(V) sont publiés. Brammertz *et al.* [42] obtiennent des profils de densité de charges dans du CZTSe pur à différentes températures. A 300 K, ils trouvent un dopage d'environ 1.10^{15} cm^{-3}. A 213 K, il est d'environ $0{,}5.10^{15}$ cm^{-3}. Oueslati *et al.* [43] publient de même un profil de densité à température ambiante avec un dopage d'environ 1.10^{15} cm^{-3}.

Concernant les mesures C(f), en 1996, Walter *et al.* [56] proposent une méthode pour déterminer la distribution en énergie de défauts dans la bande interdite d'un semi-conducteur en mesurant l'admittance complexe d'une jonction p-n. Cette méthode est beaucoup appliquée dans le cas des cellules à base de

CIGS. L'interprétation des mesures réalisées sur le CIGS étant cohérente, cette technique est aussi utilisée dans le cas du CZTSSe. Gunawan *et al.* [54] ont synthétisé trois cellules et déterminent des niveaux d'énergie compris entre 0,13 et 0,2 eV de la bande de valence suivant les valeurs des largeurs de bande interdite des échantillons. Kask *et al.* effectuent des mesures d'admittance en température sur du CZTSe et trouvent deux niveaux d'énergie qu'ils appellent Ea_1 à 120 meV et Ea_2 à 167 meV [57]. Brammertz *et al.* [42] mesurent une énergie d'activation d'environ 135 meV dans du CZTSe avec 9,7% de rendement. Ces études, notamment grâce aux calculs *ab initio* de Chen *et al.* [9] attribuent ces niveaux d'énergie au défaut Cu_{Zn}. Cependant, il n'existe aucune preuve expérimentale qui permet d'attribuer les niveaux mesurés aux défauts.

En 2013, Weiss *et al.* [55] mettent en évidence que l'augmentation de la résistance série à basse température a une influence sur le signal d'admittance. Ils montrent qu'avec le circuit équivalent utilisé usuellement pour interpréter les mesures C(f), la résistance série provoque une marche de capacité qui aurait été interprétée comme la contribution d'un défaut. Cela montre qu'il existe encore des lacunes dans notre compréhension des phénomènes électriques qui régissent les cellules photovoltaïques à base de CZTSSe. Pour pouvoir atteindre un jour l'objectif de réaliser des cellules à base de CZTSSe viables commercialement, il faut améliorer la compréhension du matériau pour espérer synthétiser des cellules avec un rendement de l'ordre de 20%.

Chapitre 3

Techniques expérimentales

La première phase des travaux réalisés dans cette étude consiste à synthétiser le matériau et à élaborer les cellules solaires. La méthode de synthèse du CZTSSe ainsi que les procédés de caractérisation physico-chimiques du matériau sont décrits dans la première partie de ce chapitre. La seconde partie est dédiée aux propriétés des cellules solaires. Les mesures de courant-tension sous obscurité et sous éclairement sont notamment détaillées. La dernière partie concerne la description et l'étalonnage du cryostat utilisé pour effectuer les mesures en température.

3.1 Procédé d'élaboration

Les cellules photovoltaïques synthétisées au laboratoire sont constituées d'un substrat en verre sodo-calcique de 1 mm d'épaisseur sur lequel reposent les couches actives. La première est le contact arrière, c'est une couche en molybdène qui sert d'électrode en face arrière de la cellule. Ensuite vient, le CZTSSe, il constitue la partie p de la jonction p-n. La partie n est constituée d'une fine couche de CdS déposée sur le CZTSSe. La jonction p-n est finalement recouverte d'une couche d'oxyde de zinc qui sert d'électrode en face avant de la cellule. Le dispositif est représenté par la notation suivante : Mo/CZTSSe/CdS/ZnO.

3.1.1 Le contact arrière

L'électrode arrière est une couche mince de molybdène de 450 nm d'épaisseur déposée par pulvérisation dc dans un bâti Perkin Elmer à température ambiante sous atmosphère d'argon et à la pression de 1.10^{-4} Torr.

3.1.2 Le CZTSSe

Le CZTSSe est fabriqué en deux étapes dont la première est le dépôt des précurseurs. La deuxième est le recuit des précurseurs sous atmosphère de sélénium pour réaliser la cristallisation du matériau.

Le dépôt des précurseurs

Le contact arrière en Mo est d'abord désoxydé. Il est plongé pendant une minute dans une solution d'ammoniaque à 10%. Cette étape a pour objectif de supprimer la couche d'oxyde natif à la surface du Mo. Les précurseurs déposés forment un empilement de trois couches minces.

La première est une couche de sulfure de zinc (ZnS) déposée par pulvérisation RF (Radio Fréquence) dans un bâti Plassys MP400 sous atmosphère d'argon à la pression de 1.10^{-3} mbar et à température ambiante.

La deuxième couche est le cuivre (Cu) et la troisième est l'étain (Sn). Ces deux couches sont déposées par évaporation dans un bâti Oerlikon MEB550S sous une pression de 5.10^{-7} mbar. Le Cu et le Sn sont déposés successivement sans remettre le bâti à l'air. La figure 3.1 est un schéma de l'empilement des précurseurs.

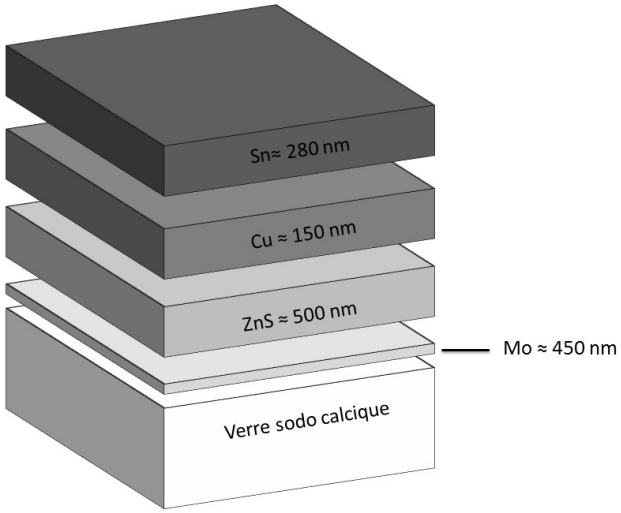
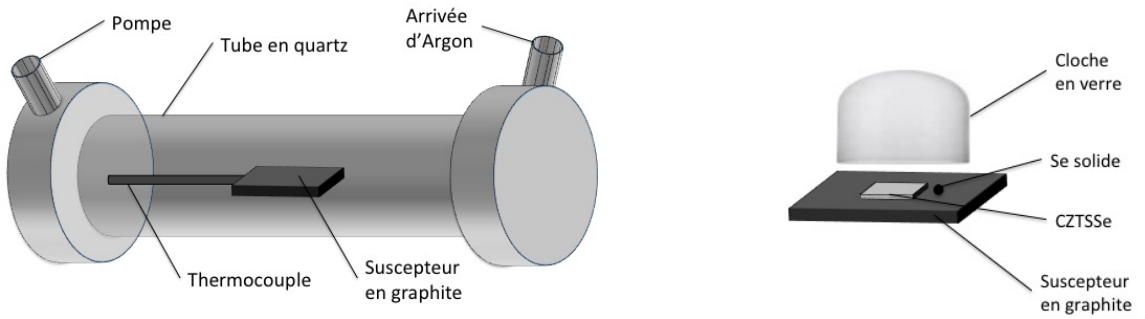


FIGURE 3.1 – Structure du dispositif après le dépôt des précurseurs

Le recuit de sélénisation

Le recuit de sélénisation est la deuxième étape du processus de synthèse du CZTSSe. Elle consiste à effectuer le recuit des précurseurs sous atmosphère de sélénium dans un four tubulaire. La figure 3.2a est un schéma du four de sélénisation. Il est constitué d'un tube en quartz. La pression au sein du four peut être contrôlée grâce à une arrivée d'Ar et une sortie reliée à une pompe. Les précurseurs sont placés sur un suscepteur en graphite dans le four. Le graphite est utilisé comme porte-échantillon car c'est un matériau inerte et qui a une bonne conductivité thermique. Un thermocouple est placé dans le suscepteur en graphite. Il permet de contrôler la température du recuit. Une lampe halogène placée à l'extérieur du tube en quartz chauffe le suscepteur en graphite par le dessous.

Le sélénium nécessaire à cette étape est apporté sous forme solide avec des billes de Se placées sur le suscepteur. Pendant le recuit, le Se s'évapore. Une cloche en verre est posée par dessus l'ensemble des précurseurs et du Se afin de confiner les vapeurs. La figure 3.2b représente la disposition des précurseurs



(a) Schéma du four de sélénisation

(b) Schéma du suscepteur où sont placés les précurseurs recouvert de la cloche en verre qui confine les vapeurs

FIGURE 3.2 – Schéma du dispositif de recuit de sélénisation

sur le suscepteur en graphite. Le profil de température utilisé pour recuire le CZTSSe est représenté sur la figure 3.3 et peut être décomposé comme suit :

— Rampe de température à 60°C/min jusqu'à 570°C.
— Palier de température à 570°C pendant 30 minutes.
— Refroidissement : la lampe s'éteint et le système est laissé en l'état pour refroidir jusqu'à température ambiante. La durée de cette étape est approximativement d'une heure.

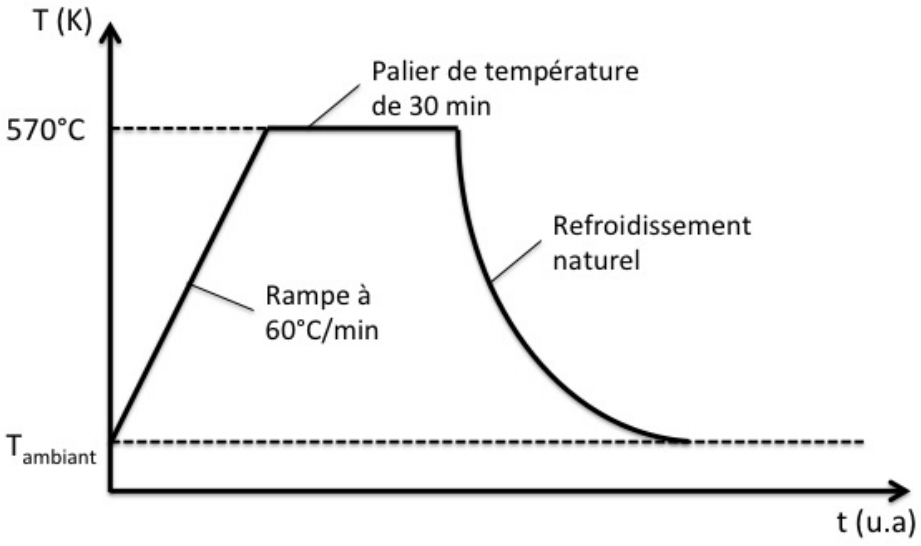


FIGURE 3.3 – Profil de température du recuit de sélénisation standard

Cette technique de recuit permet d'obtenir un film mince avec la composition $Cu_2ZnSn(S_{0,15},Se_{0,75})_4$. Les ratios de [Cu]/[Zn]+[Sn] et de [Zn]/[Sn] se rapprochent respectivement de 0,8 et de 1,2 pour obtenir une couche de CZTSSe qui soit pauvre en Cu et riche en Zn. Avec une épaisseur optimisée des précurseurs

(cf épaisseurs de la figure 3.1), l'épaisseur de CZTSSe obtenue est de l'ordre du micromètre.

3.1.3 La couche tampon

La jonction p-n est obtenue en déposant une couche de sulfure de cadmium (CdS) d'environ 50 nm d'épaisseur sur le CZTSSe. Cette couche est déposée par bain chimique. Cette technique de dépôt consiste à plonger le CZTSSe dans une solution composée d'acétate de cadmium, de thiourée, d'acétate d'ammonium et d'ammoniaque. La solution est ensuite chauffée à 80°C pendant 11 minutes. Les composés chimiques réagissent et forment le CdS qui se dépose sur le CZTSSe. La composition et la concentration des composés chimiques sont indiquées dans le tableau 3.1. La réaction chimique de formation du CdS est la suivante :

$$Cd(NH_3)_4^{2+} + SC(NH_2)_2 + 2OH^- \rightarrow CdS + H_2NCN + 4NH_3 + 2H_2O \tag{3.1}$$

Composé	Formule chimique	Concentration
Acétate de cadmium	$Cd(CH_3CO_2)_2$	1,1 $g.L^{-1}$
Thiourée	$SC(NH_2)_2$	1,5 $g.L^{-1}$
Ammoniaque	NH_4^+	2,7 $g.L^{-1}$

TABLE 3.1 – Formules chimiques et concentrations des composés intervenant dans la fabrication de la couche tampon

3.1.4 Le contact avant

Une couche d'oxyde de zinc (ZnO) intrinsèque de 50 nm d'épaisseur puis de ZnO dopée avec de l'aluminium de 400 nm d'épaisseur sont déposées sur la couche tampon en CdS. Le dépôt est effectué par pulvérisation RF à une pression de 6,7 et $4{,}0.10^{-3}$ mbar respectivement. C'est un oxyde transparent conducteur (TCO, Transparent Conductive Oxide). Il sert à réaliser l'électrode en face avant de la cellule photovoltaïque. La résistance de surface de cette couche de TCO déposée avec ce processus est typiquement de l'ordre de 25 $\Omega/\square$.

La cellule photovoltaïque est complétée par le dépôt de grilles métalliques sur le TCO. Les grilles sont composées d'une couche de nickel (Ni) d'environ 50 nm d'épaisseur puis d'une couche d'aluminium (Al) de 450 nm d'épaisseur. Le Ni sert de couche d'accroche pour l'Al et pour éviter également la formation d'Al_2O_3 à l'interface entre le TCO et l'Al. La couche de Ni/Al est déposée par évaporation à travers un masque solide. La répartition des grilles sur la cellule photovoltaïque est étudiée de façon à obtenir un compromis entre l'ombrage des grilles et la collecte des porteurs de charges. La figure 3.4 représente schématiquement la structure des cellules photovoltaïques obtenue avec le procédé décrit.

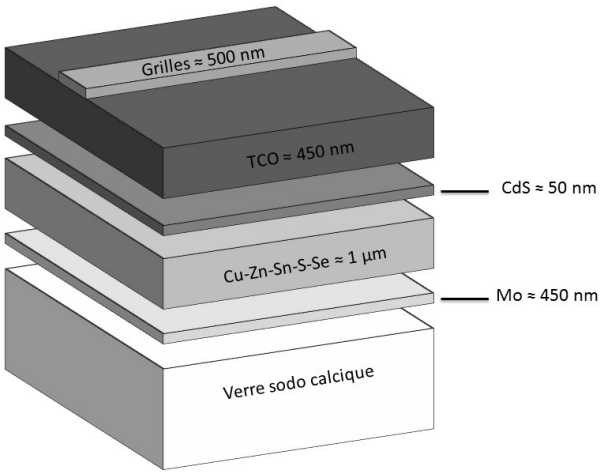


FIGURE 3.4 – Structure de la cellule photovoltaïque.

3.2 Caractérisation physico-chimique du matériau

3.2.1 Méthodes de caractérisation

Morphologie

La morphologie du CZTSSe est étudiée par microscopie électronique à balayage. Un microscope électronique à balayage (MEB) est constitué d'une chambre sous vide dans laquelle est contenu l'échantillon à analyser, au-dessus de laquelle se trouve la colonne. Un canon à électrons est placé à l'extrémité de celle-ci. Il est constitué d'un filament courbé qui est chauffé. Par effet thermo-électrique, les électrons sont éjectés du filament au niveau de sa courbure dans la colonne. Cette dernière est constituée de lentilles magnétiques réalisées à partir de bobines magnétiques. Elles permettent de focaliser et de déplacer le faisceau d'électrons sur l'échantillon. Les électrons atteignent l'objet à analyser avec une énergie cinétique de l'ordre d'une dizaine de keV et entrent en collision avec les atomes à la surface de l'échantillon. Les électrons des couches externes sont éjectés. Ils ont typiquement une énergie de l'ordre d'une dizaine d'eV. Ils sont détectés et constituent le signal à analyser. Le microscope balaie la surface de l'échantillon ce qui permet de reconstituer la topographie de l'objet d'étude. Des images en vue de dessus et en coupe sont réalisées pour étudier la morphologie du CZTSSe. Plusieurs microscopes ont été utilisés en fonction de leur résolution. Un MEB Phillips XL30 a été utilisé pour réaliser des images de la surface du CZTSSe. Il permet d'obtenir des images nettes à un grandissement de x20 000, ce qui permet d'observer les grains de CZTSSe dont la taille est de l'ordre du micron. Un MEB Zeis LEO 1530 a été utilisé pour effectuer les images en coupe. Il permet d'obtenir des images nettes jusqu'à un grossissement de x300 000.

Composition chimique

L'énergie de bande interdite du CZTSSe dépend du taux de soufre et de sélénium. D'autre part, certaines études montrent qu'il existe un lien entre le rendement du CZTSSe et la stoechiométrie en cations du matériau. Il est observé que les cellules ont des rendements photovoltaïques plus élevés lorsque

le taux [Cu]/([Zn]+[Sn]) est d'environ 0,8 et que le taux de [Zn]/[Sn] est d'environ 1,2 [20, 58]. Au vu de ces éléments, il est nécessaire de pouvoir caractériser la composition chimique du CZTSSe. Pour cela, deux techniques d'analyse sont utilisées. La première est l'EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) qui permet de déterminer la composition chimique globale de l'échantillon. La deuxième technique est la GDS (Glow Discharge Spectroscopy) qui permet de déterminer le profil en épaisseur des éléments constituant le CZTSSe.

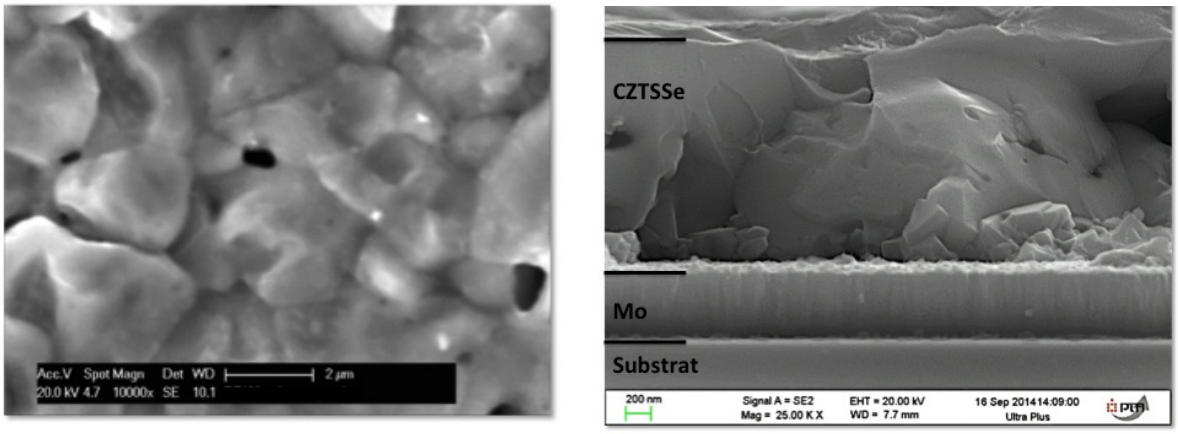
L'EDS est une technique qui consiste à détecter les rayons X émis par les atomes de l'échantillon dans un microscope électronique. Comme il a été expliqué dans le paragraphe précédent, le faisceau incident d'électrons crée des électrons secondaires par collisions. Lorsque l'électron secondaire est éjecté de l'atome, un électron d'une couche supérieure vient prendre sa place. Cette transition électronique est effectuée en émettant un photon X d'énergie égale à la différence d'énergie des deux couches. La raie d'émission principale est la raie Kα. C'est la raie qui correspond à l'émission d'un électron d'une couche L vers une couche K. Les raies d'émission ont une énergie bien déterminée pour chaque élément, c'est ce qui permet de les identifier. Un détecteur EDS est placé dans la colonne du MEB. Il analyse le rayonnement X émis par l'échantillon pendant que le MEB est en fonctionnement. La tension d'analyse détermine la profondeur à sonder.

La GDS est une technique qui consiste à déterminer de manière qualitative le profil de chaque élément dans la couche de CZTSSe. La surface de l'échantillon est pulvérisée par un plasma d'Ar. Il s'agit d'une pulvérisation RF d'une fréquence de 13,56 MHz. La vitesse de pulvérisation atteint l'ordre du μm.min^{-1}. Les espèces pulvérisées sont détectées en temps réel par un détecteur spécifique à chaque élément en spectrométrie optique. L'intensité du signal obtenu est proportionnelle à la quantité d'atomes de chaque espèce. Pour chaque élément, l'intensité du signal n'a pas la même sensibilité ce qui rend cette technique qualitative. Le temps de pulvérisation est proportionnel à la profondeur sondée dans le matériau. Au final, un spectre d'intensité correspondant à la quantité des éléments en fonction de leur profondeur dans le matériau analysé est obtenu.

3.2.2 Mesures de caractérisation du CZTSSe

La figure 3.5a représente une image par MEB d'un échantillon de CZTSSe fabriqué avec le procédé standard. La cellule photovoltaïque n'est pas fabriquée entièrement. La réalisation technologique s'est arrêtée à l'étape de formation du CZTSSe pour qu'il puisse être caractérisé. La taille des grains de CZTSSe est de l'ordre du micromètre et le matériau est cristallisé de manière homogène. Un facteur important de la synthèse du matériau est d'avoir des couches continues. En effet, il faut empêcher le CdS de se déposer sur l'électrode en face arrière lors du dépôt par bain chimique ce qui provoquerait des courts–circuits. La figure 3.5a montre que les grains sont joints ce qui est adéquat.

L'image du CZTSSe en coupe figure 3.5b permet de déterminer l'épaisseur de la couche, ainsi que des informations sur le contact entre le CZTSSe et le contact arrière. La figure 3.5b permet de visualiser le substrat en verre sodo-calcique dans la partie inférieure, au-dessus le contact arrière en Mo puis la couche de CZTSSe. Sur la figure 3.5b, l'épaisseur du CZTSSe qui a été synthétisée est uniforme. La figure montre également que la couche de CZTSSe est continue en épaisseur. L'ordre de grandeur de la taille des grains dans l'épaisseur de la couche est de l'ordre du micromètre comme leurs dimensions dans le plan de la



(a) Image de la surface réalisée avec le MEB Phillips XL30 (b) Image en coupe réalisée avec le MEB Zeis LEO 1530

FIGURE 3.5 – Images MEB d'un échantillon de CZTSSe synthétisé avec le procédé standard

couche. De plus, des petits grains sont observables entre le Mo et le CZTSSe qui résultent probablement du clivage du matériau.

La figure 3.6 représente le spectre GDS de l'échantillon de CZTSSe et permet de mettre en évidence le profil des éléments dans la couche active. L'ordonnée est l'intensité du signal de détection des éléments qui est proportionnelle à la quantité d'éléments présents dans la couche. L'axe des abscisses représente le temps de gravure qui est proportionnel à la profondeur de la couche. La composition de la couche varie rapidement en surface. Une diminution de Zn et de Se est observable tandis que les quantités de Cu et Sn augmentent. Ensuite, les profils des éléments sont relativement constants au milieu de la couche et ce jusqu'au contact arrière qui est visible à l'endroit où la quantité de Mo augmente significativement. A cette profondeur de la couche proche du contact arrière, la quantité de Cu diminue significativement avant les autres tandis que les quantités de Zn et de S augmentent faiblement. Ces mesures sont compatibles avec l'existence d'une phase Zn(S,Se) en face avant et arrière de l'absorbeur. Seule une face riche en Zn a été mise en évidence par Grenet *et al.* [32] proche de l'interface avec le Mo. La variation de signal vers la face avant n'est pas expliquée.

Lorsque les conditions du recuit de sélénisation ne sont pas optimales, il en résulte une mauvaise cristallisation du CZTSSe, ainsi qu'une morphologie particulière. La figure 3.7a montre la surface d'un échantillon mal cristallisé. Cette surface est composée de "cloques" dont le centre est strié. La figure 3.7b représente une "cloque" en coupe. Ce sont des cavités où la couche de CZTSSe n'est plus en adhérence avec le contact arrière en Mo. Pour l'instant, la cause de l'apparition des cavités reste indéterminée et des cellules fonctionnelles ont pu être fabriquées malgré leur présence.

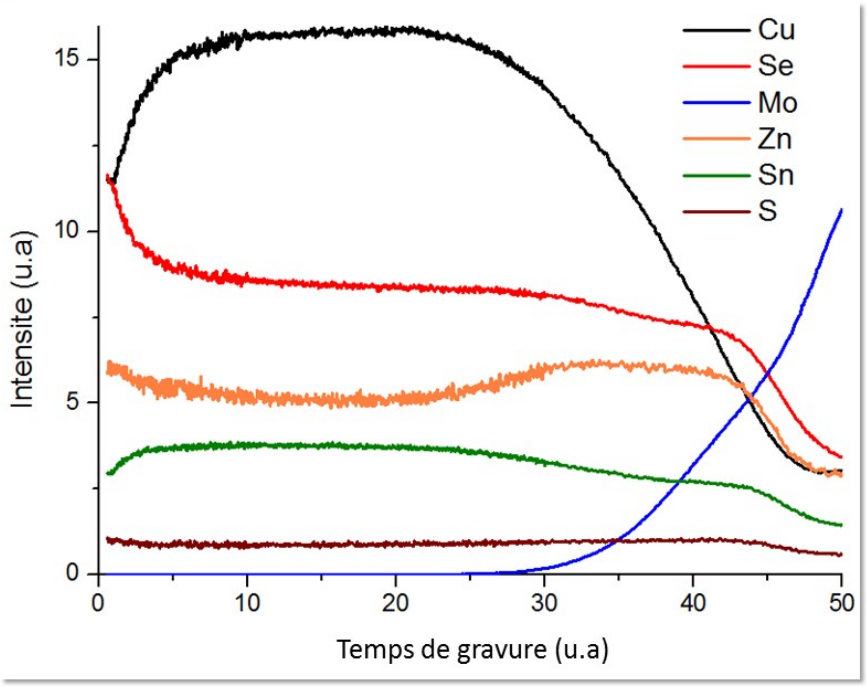
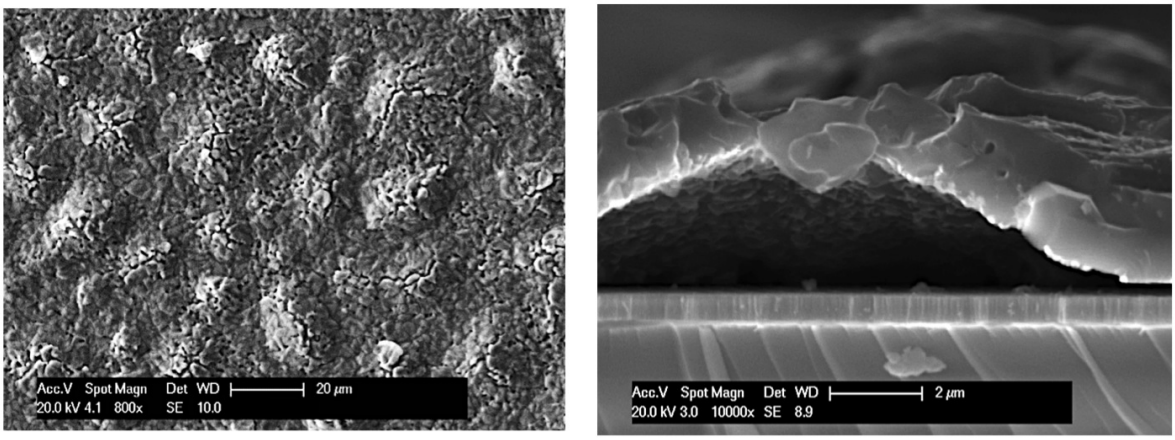


FIGURE 3.6 – Spectre GDS d'un échantillon de CZTSSe fabriqué avec le procédé standard



(a) Morphologie d'un échantillon de CZTSSe mal cristallisé (b) Vue en coupe d'une cavité

FIGURE 3.7 – Images MEB d'un échantillon de CZTSSe mal cristallisé

3.3 Caractérisation électrique du dispositif

3.3.1 Mesures I(V) sous éclairement

Les mesures I(V) sous éclairement consistent à mesurer le courant d'une cellule en fonction de la tension appliquée à ses bornes. Les mesures sont réalisées sur un banc Spectranova équipé d'un simulateur solaire RST1600. Il reproduit le spectre AM1,5G avec une intensité lumineuse de 1000 W.m^{-2}, conditions

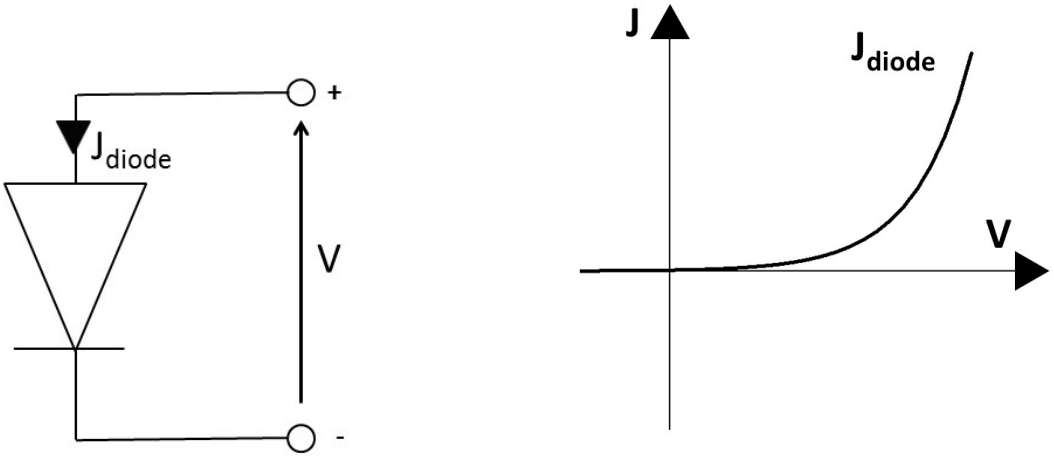
nécessaires à la mesure. Un porte substrat refroidi assure que l'échantillon est à une température de 25°C. Le banc est équipé d'un système de mesure quatre pointes pour s'affranchir de la résistance du circuit qui s'additionne à la résistance du dispositif photovoltaïque. Le courant généré est proportionnel à la surface de la cellule. Pour s'affranchir de ce paramètre, les résultats sont donnés en densité de courant J=$\frac{I}{S}$ où S est la surface de la cellule.

Le courant de diode

Lorsqu'une tension est appliquée aux bornes d'une cellule solaire sous obscurité, le courant qui s'établit dans une cellule photovoltaïque peut être modélisé par celui d'une diode. La figure 3.8a représente le circuit électrique équivalent de la cellule. L'équation du courant est [59] :

$$J_{diode}(V) = J_0(e^{\frac{qV}{AkT}} - 1) \tag{3.2}$$

où J_0 est la densité de courant de saturation sous obscurité, q la charge, V le potentiel appliqué aux bornes de la diode, k la constante de Bolztmann et T la température. Le paramètre A est le facteur d'idéalité de la diode. Lorsque le courant de diode est dominé par un courant de diffusion, le facteur d'idéalité est proche de 1. Lorsque le courant de diode est dominé par un courant de recombinaison, le facteur d'idéalité est proche de 2 [60]. L'allure de la densité de courant de diode en fonction du potentiel appliqué est représentée sur la figure 3.8b.



(a) Schéma équivalent d'une cellule photovoltaique sous obscurité (b) Caractéristique J(V) idéale sous obscurité

FIGURE 3.8 – Schéma électrique équivalent et caractéristique J(V) d'une cellule photovoltaïque sous obscurité.

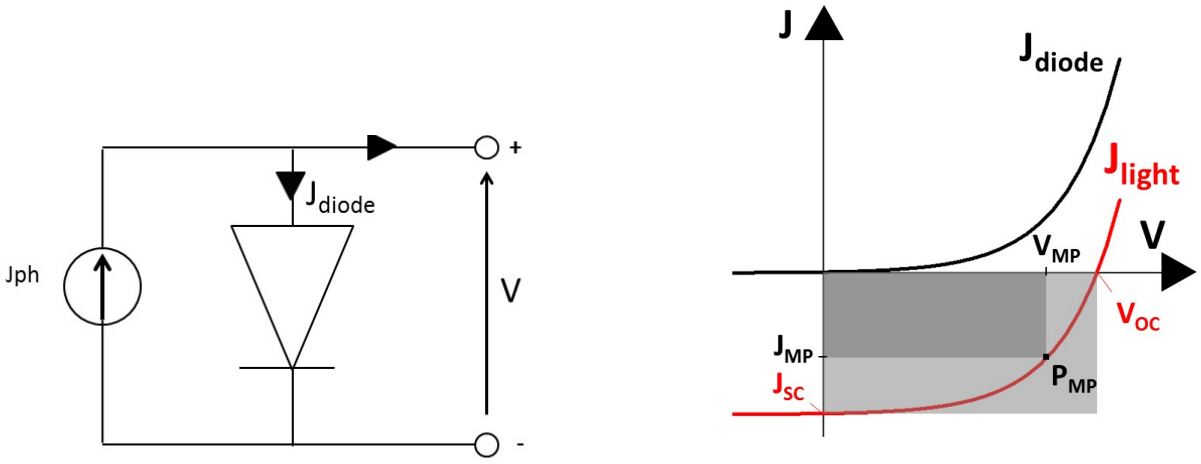
Le courant sous éclairement

Quand une cellule solaire est illuminée, des paires électron-trou sont créées et donnent naissance au courant photogénéré. La cellule photovoltaïque peut alors être représentée par une source de courant en parallèle avec une diode visible sur la figure 3.9a. Le courant de la cellule photovoltaïque sous illumination

peut être modélisé comme la somme du courant de diode et du courant photogénéré. C'est le principe de superposition qui s'écrit [59]:

$$J_{light}(V) = J_{diode}(V) - J_{ph} \tag{3.3}$$

Le principe de superposition a pour effet de translater J_{diode} comme représenté sur la figure 3.9b. Pour qualifier les cellules solaires, plusieurs facteurs de mérite doivent être définis. Ils sont déterminés à partir de la caractéristique densité de courant-tension de la cellule photovoltaïque.



(a) Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque sous éclairement (b) Caractéristique J(V) sous éclairement

FIGURE 3.9 – Schéma électrique équivalent et caractéristique J(V) d'une cellule photovoltaïque sous éclairement.

La densité de courant de court-circuit: $\mathbf{J}_{SC}$

Par définition, la densité de courant de court-circuit J_{SC} est la densité de courant mesurée lorsque les contacts de la cellule photovoltaïque sont mis en court-circuit. Sur la figure 3.9b, J_{SC} est déterminé à l'intersection entre la courbe J(V) et l'axe des ordonnées. A potentiel nul, J(0)=J_{SC}. J_{SC} est influencé par l'intensité de la lumière, les propriétés optiques de la cellule, l'épaisseur de la jonction p-n et la probabilité de collecte des charges.

La tension en circuit ouvert: $\mathbf{V}_{OC}$

La tension en circuit ouvert, le V_{OC}, est la tension de la cellule photovoltaïque quand elle n'est connectée à aucune charge. C'est la tension maximale qu'elle peut délivrer. Sur la figure 3.9b, le V_{OC} est déterminé par l'intersection entre la courbe J(V) et l'axe des abscisses. C'est le potentiel à courant nul, V=V_{OC} pour J_{light}=0. Une expression du V_{OC} est donnée par [2] :

$$V_{OC} = \frac{AkT}{q} ln(\frac{J_{SC}}{J_0}) \tag{3.4}$$

où l'approximation suivante est faite $exp(\frac{qV_{OC}}{AkT}) - 1 \approx exp(\frac{qV_{OC}}{AkT})$. ($exp(\frac{qV_{OC}}{AkT}) \approx 100 \geq 1$ avec les valeurs prises dans le tableau 3.2 valide l'approximation).

q (C)	V_{OC} (V)	A	k (J.mol^{-1}.K^{-1})	T (K)
1,6.10^{-19}	1	1	1,38.10^{-23}	300

TABLE 3.2 – Ordres de grandeur à 300 K pour le calcul de l'approximation de V_{OC}

Le facteur de forme: FF

Le point de puissance maximale (MP) est le point d'une courbe J(V) où la puissance électrique P=J×V est maximale, P_{MP}=J_{MP}×V_{MP}. Le facteur de forme (FF) peut être vu comme le ratio entre les deux rectangles définis sur la courbe J(V) sous éclairement, figure 3.9b. Le premier rectangle est défini par les valeurs de J_{MP} et de V_{MP}, le deuxième est défini par les valeurs de V_{OC} et de J_{SC} [2] :

$$FF = \frac{V_{MP} \times J_{MP}}{V_{OC} \times J_{SC}} \tag{3.5}$$

Une cellule solaire idéale a un facteur de forme proche de 1. En pratique, des effets de résistances parasites influent sur la tension et le courant effectif de la cellule et diminuent le facteur de forme. C'est un facteur de mérite qui permet d'évaluer la qualité de la cellule solaire.

Le rendement : η

Le rendement de conversion photovoltaïque est défini comme le rapport entre la puissance électrique maximale fournie par la cellule et la puissance incidente P_{IN} de la lumière reçue par la cellule. Il indique le taux du spectre solaire qui a été converti en énergie électrique. Le rendement η s'écrit [2] :

$$\eta = \frac{P_{MP}}{P_{IN}} = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{P_{IN}} \tag{3.6}$$

Pour pouvoir comparer toutes les cellules solaires, un spectre de référence AM1,5G de 1000 W.m^{-2} est défini.

Les résistances parasites

Jusqu'à présent, les équations du courant qui ont été définies sont valables pour une cellule photovoltaïque idéale. En réalité, il existe des phénomènes parasites qui influent sur le courant de diode. Ils sont modélisés sous forme de résistances en série et en parallèle représentées sur la figure 3.10. Ils sont incorporés dans les équations du courant comme ceci [2] :

$$J(V) = J_0(e^{\frac{q(V+JR_S)}{AkT}} - 1) - J_{ph}(V) - \frac{V + JR_S}{R_{Sh}} \tag{3.7}$$

où la résistance série R_S modélise les résistances en série au niveau des contacts avant et arrière de la cellule, du matériau, des interfaces et des grilles. La résistance en parallèle, R_{Sh}, modélise les chemins de conductions parallèles au courant principal comme les courants de court-circuit. Les résistances parasites ont pour effet de modifier principalement le facteur de forme de la cellule photovoltaïque. La figure 3.11

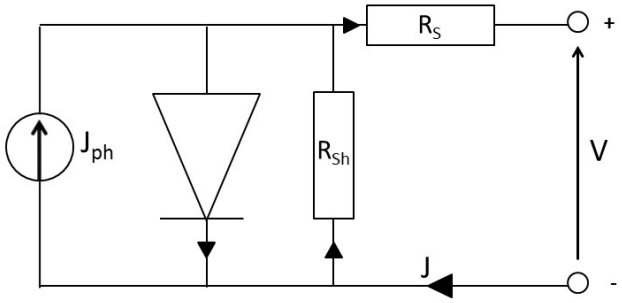
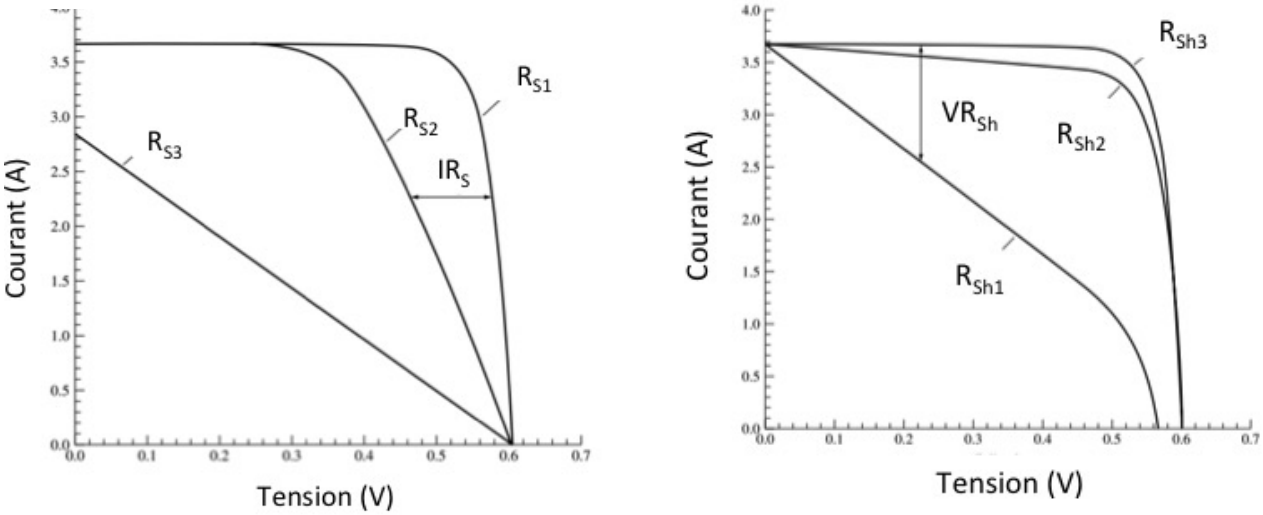


FIGURE 3.10 – Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque avec les résistances parasites

représente l'évolution d'une caractéristique courant-tension lorsque la résistance série augmente ($R_{S1} < R_{S2} < R_{S3}$) ou que la résistance de fuite diminue ($R_{Sh1} < R_{Sh2} < R_{Sh3}$).



(a) Influence de la résistance série

(b) Influence de la résistance de fuite

FIGURE 3.11 – Schéma représentatif de l'influence des résistances parasites [2]

Mesure J(V) d'une cellule de CZTSSe synthétisée au laboratoire

La figure 3.12 illustre une courbe représentative d'une mesure J(V) sous éclairement d'un dispositif photovoltaïque à base de CZTSSe réalisé au laboratoire. Les facteurs de mérite détaillés précédemment sont indiqués sur le graphe et résumés sur le tableau 3.3.

Sous éclairement	V_{OC} (V)	J_{SC} (A.cm^{-2})	FF	η
	0,415	28.10^{-3}	38,4	4,5

Sous obscurité	J_0 (A.cm^{-2})	A	R_S (Ω.cm^2)	R_{Sh} (Ω.cm^2)
	$1{,}0.10^{-5}$	2,4	1,2	1833

TABLE 3.3 – Caractéristiques J(V) d'une cellule fabriquée au laboratoire

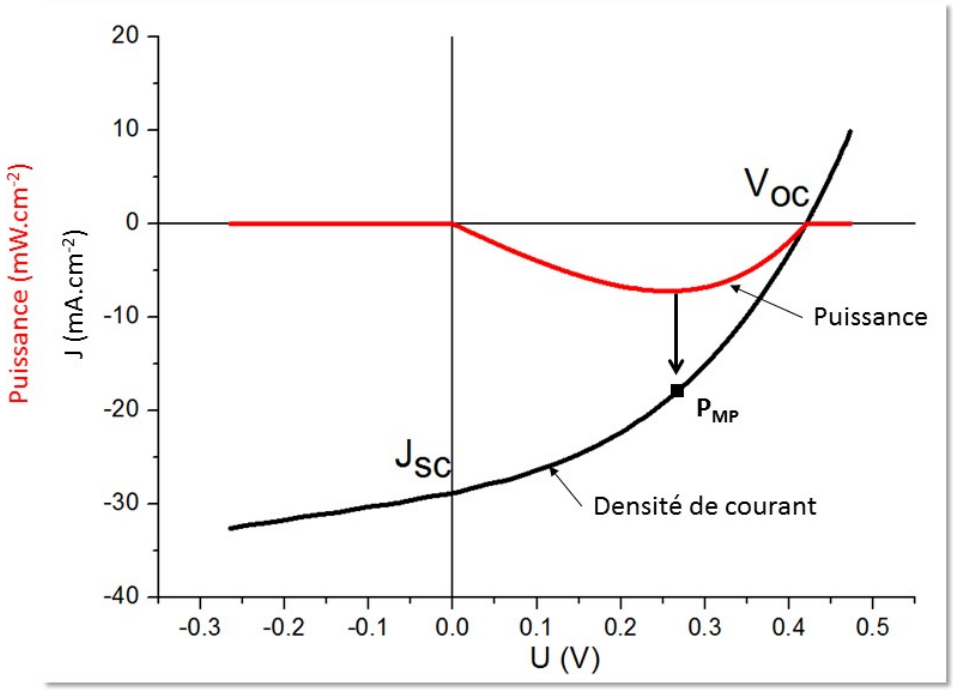


FIGURE 3.12 – Mesure J(V) sous éclairement d'une cellule de CZTSSe synthétisée au laboratoire

3.3.2 Mesures J(V) sous obscurité

Les mesures J(V) sous obscurité (figure 3.13) consistent à effectuer la même mesure que celle décrite dans le paragraphe précédent mais lorsque le dispositif est dans le noir complet. Les mesures sont faites avec un source-mètre Keithley 2601A. Un système de mesure quatre pointes est utilisé. La droite sur la figure 3.13 représente l'approximation exponentielle du courant de diode en l'absence des résistances parasites. Le facteur d'idéalité et J_0 sont déduits par la pente et l'ordonnée à l'origine. Pour extraire la résistance série R_S, il faut effectuer une interpolation linéaire de la mesure J(V) aux grandes valeurs de tension. La valeur de la résistance de fuite est obtenue en effectuant une interpolation linéaire de la mesure autour de 0 V. Le tableau 3.3 résume les caractéristiques J(V) sous obscurité de la figure 3.13. Les ordres de grandeur des valeurs obtenues sont typiques des cellules fabriquées au laboratoire.

Des valeurs du facteur d'idéalité supérieur à 2 pour des cellules photovoltaïques à base de CZTSSe ont déjà été reportées. Le groupe de l'IMEC (Institut de Micro-Eléctronique et Composants) synthétise par exemple des cellules à base de CZTSe pur avec un facteur d'idéalité compris entre 3 et 3,5 mais avec des rendements de conversion élevés [42]. Le fait d'avoir systématiquement un facteur d'idéalité A>2 est un indice qui montre que les phénomènes de transport ne se limitent pas simplement à la diffusion et la recombinaison des porteurs de charge.

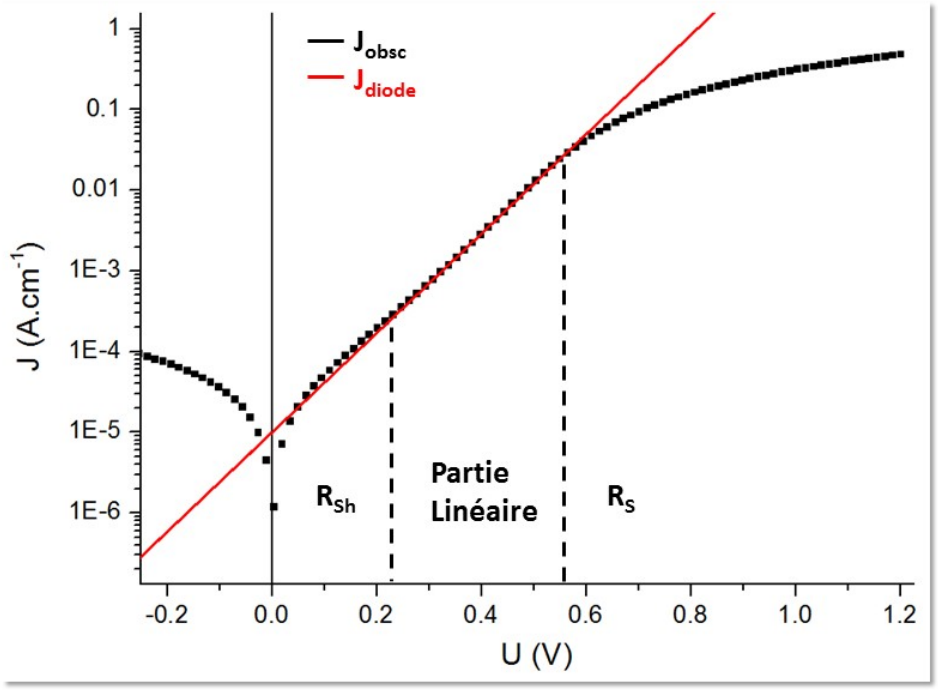


FIGURE 3.13 – Mesure J(V) sous obscurité d'une cellule de CZTSSe synthétisée au laboratoire

3.4 Caractérisation en température

Les mesures J(V) précédemment détaillées sont utiles pour déterminer les performances de la cellule photovoltaïque à température ambiante. Le coeur des mesures menées sur le CZTSSe dans cette étude concernent les mesures électriques (J(V), C(V), admittance) réalisées à température variable. Celles-ci permettent d'obtenir des informations concernant l'influence des défauts cristallographiques. Dans la fin de ce chapitre, nous décrivons le cryostat dans lequel les mesures sont faites ainsi que son étalonnage en température.

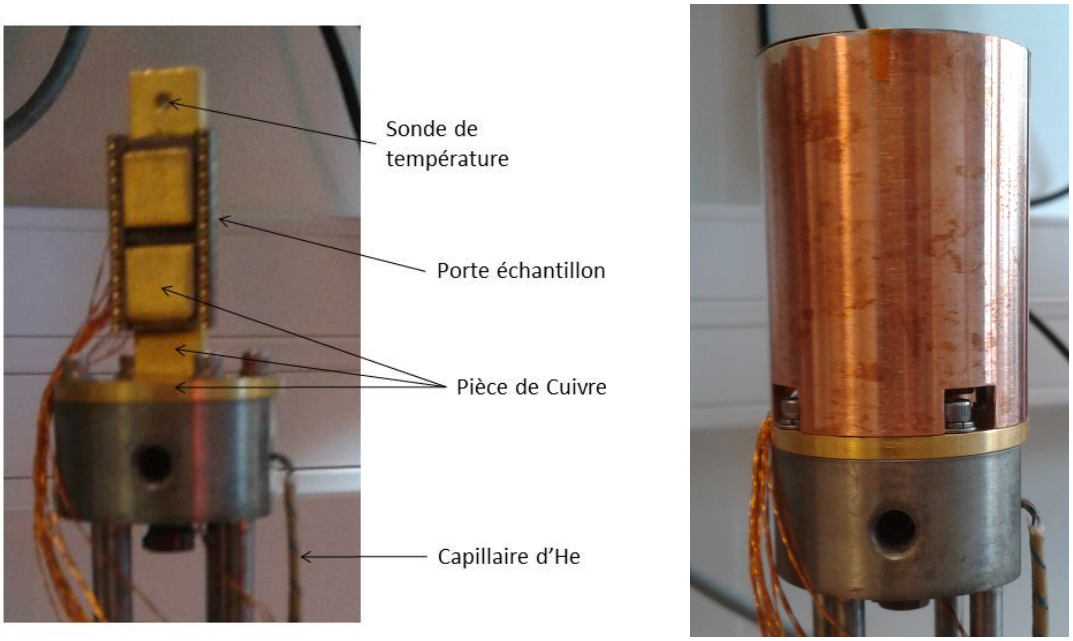
3.4.1 Dispositif expérimental : le cryostat

Les mesures électriques sont réalisées dans un cryostat Janis. Il est composé d'une canne au sommet de laquelle l'échantillon est fixé. Un premier bouclier thermique en métal englobe la canne du cryostat. L'enveloppe externe englobe le bouclier thermique et isole l'enceinte du cryostat de l'air extérieur. A sa base se trouve une sortie à laquelle est reliée une pompe à palette et une pompe turbo-moléculaire. La pompe à palette permet d'assurer le vide primaire dans le cryostat, la pompe turbo-moléculaire permet le vide secondaire. Le froid est assuré grâce à la circulation en circuit fermé d'un gaz d'hélium.

La figure 3.14 représente le haut de la canne du cryostat. L'échantillon est monté sur un boîtier DIL (Dual Inline Package) qui s'emboîte dans le porte échantillon. Il est en contact direct avec la pièce de cuivre. Un compresseur fait passer l'hélium dans un capillaire qui refroidit le cuivre et le boîtier DIL par contact. Une sonde de température est située au sommet de la canne grâce à laquelle la température dans

le cryostat est contrôlée.

La sonde de température n'est pas située exactement à l'endroit où est placé l'échantillon à mesurer.



(a) Sommet de la canne avec le porte échantillon apparent

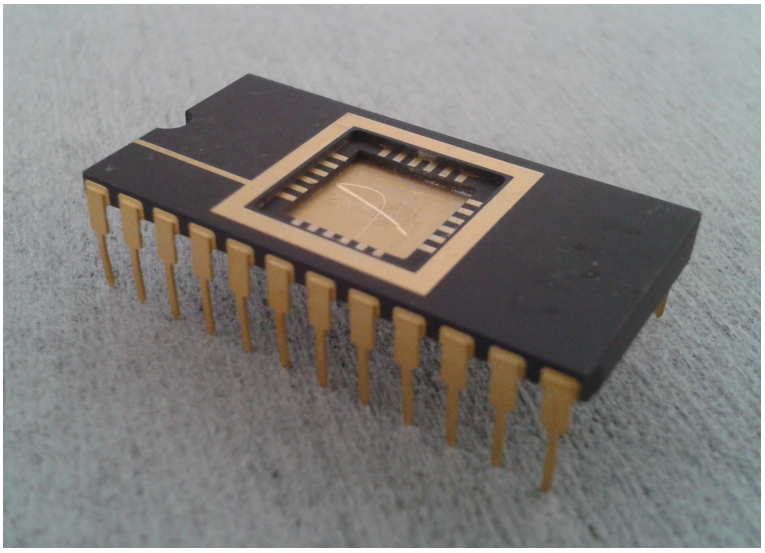
(b) Sommet de la canne avec le bouclier en cuivre

FIGURE 3.14 – Photographie du haut de la canne du cryostat

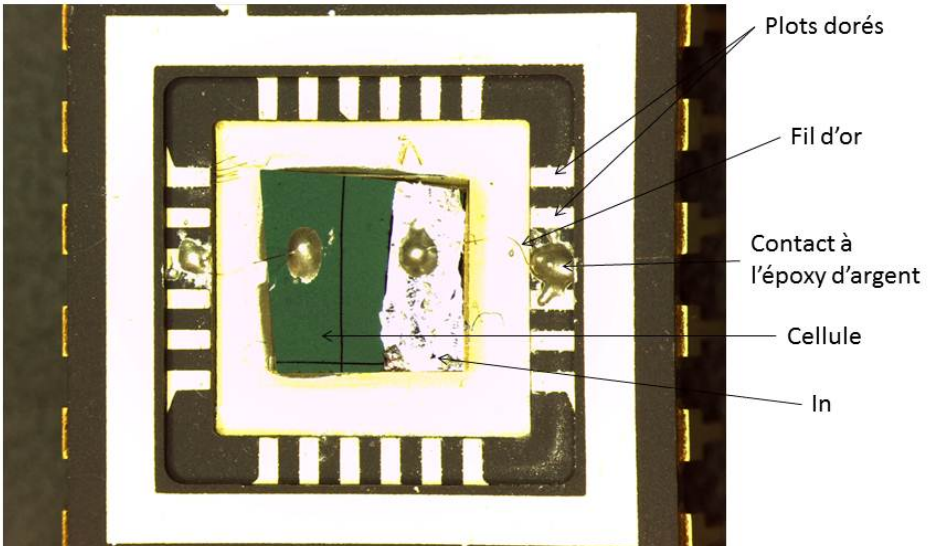
Il existe donc une différence de température entre la sonde et la température réelle des échantillons. Pour limiter cet écart de température, nous avons dû ajouter un bouclier thermique en cuivre au système existant. Il est en contact avec la pièce de cuivre qui diffuse le froid. De cette manière, la sonde et l'échantillon ont le même environnement en termes d'apport de chaleur par contact physique ou par rayonnement.

3.4.2 Montage des échantillons sur boîtier DIL

Les échantillons sont montés sur des boîtiers DIL représentés sur la figure 3.15a. Un morceau de cellule est clivé pour le mettre aux dimensions du boîtier, puis il est collé avec de la laque d'argent au centre du boîtier sur le carré doré. La laque d'argent sert à assurer un contact thermique entre le boîtier et la cellule. Les contacts entre les faces avant et arrière de la cellule et le boîtier sont assurés grâce à un fil d'or de 50 μm de diamètre. Sur un bord de la cellule, le CZTSSe est enlevé pour rendre le Mo apparent. Une couche d'indium est déposée sur le Mo découvert pour favoriser le contact électrique. Les contacts sont pris sur les plots dorés qui sont connectés aux "pattes" du boîtier. Pour relier la face avant de la cellule photovoltaïque (ou la face arrière) à un plot doré comme représenté sur la figure 3.15b, une soudure à froid à base d'époxy d'argent est réalisée. Le boîtier est connecté aux appareils de mesure lorsqu'il est inséré dans le cryostat.



(a) Boîtier DIL24



(b) Elaboration des contacts électriques

FIGURE 3.15 – Image du boîtier DIL24 en globalité et à son centre pour l'observation du montage des échantillons.

3.4.3 Calibration du cryostat en température

Pour toutes les mesures en température, il est nécessaire que la température de l'échantillon soit stable et correctement évaluée. Les échanges thermiques sont effectués grâce à la pièce de cuivre. Or, il y a plusieurs matériaux différents entre la cellule photovoltaïque et la pièce de cuivre dont le verre qui est le substrat des cellules photovoltaïques est un isolant thermique. La température réelle à la surface de l'échantillon est différente de celle affichée par la sonde. Pour quantifier cette différence, une résistance de platine est collée sur la surface d'un morceau de cellule à base de CZTSSe. La résistance est carrée et mesure quelques millimètres de côté et moins de 1 millimètre d'épaisseur. La résistance de platine donne la température à la surface du CZTSSe qui est comparée à la température de la sonde dans le cryostat,

représentée sur la figure 3.14.

Le cryostat est d'abord refroidi jusqu'à 140 K. Il est ensuite réchauffé par palier de 10 K jusqu'à 300 K. Chaque palier dure environ 1000 s une fois la température stabilisée. La différence de température entre la sonde du cryostat et la surface du CZTSSe est visible sur la figure 3.16. Les trois courbes représentent trois mesures distinctes, effectuées dans les mêmes conditions et sur le même échantillon. L'observation de la figure 3.16 permet de conclure que l'écart en température est répétable d'une expérience à l'autre. Une droite d'étalonnage est déduite qui permet de déterminer la température réelle en fonction de la température de consigne du cryostat. Toutes les mesures présentées dans le chapitre suivant ont été réalisées en suivant cette procédure expérimentale.

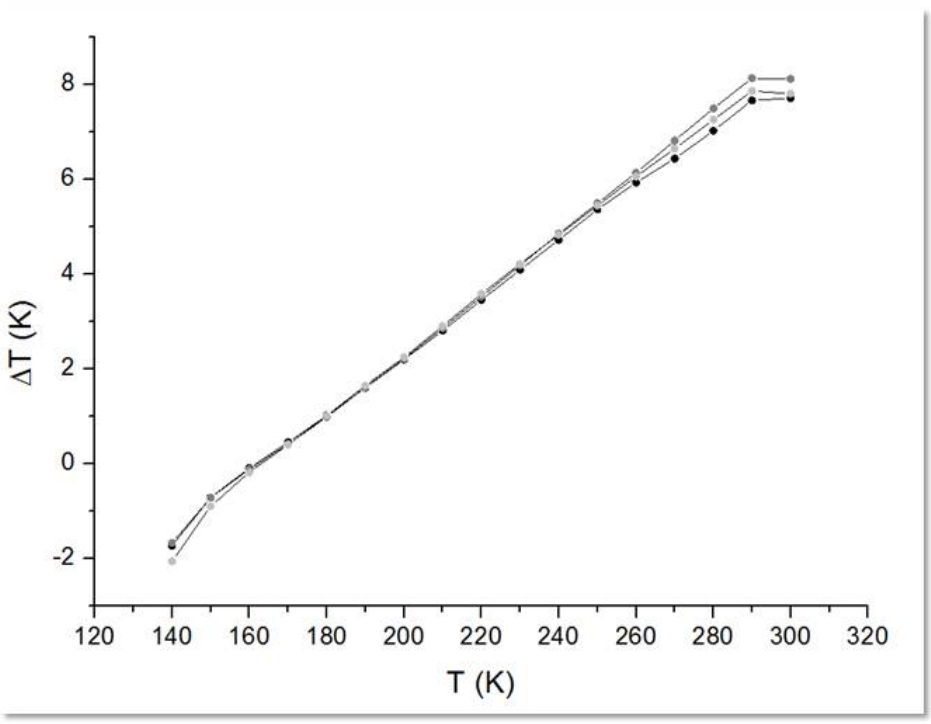


FIGURE 3.16 – Différences de températures entre la sonde du cryostat et la température à la surface du CZTSSe

Chapitre 4

Caractérisation électrique du CZTSSe en température

Avant de présenter les résultats expérimentaux obtenus sur le CZTSSe, nous rappellerons en début de chapitre quelques propriétés des défauts dans les semi-conducteurs ainsi que les méthodes usuellement employées dans la littérature pour les analyser. Dans la seconde partie, nous développerons les mesures de caractérisation électrique effectuées sur les cellules solaires à base de CZTSSe : I(V), C(V) et spectroscopie d'admittance. Nous étudierons systématiquement en parallèle une cellule à base de CIGS dont les propriétés électriques sont mieux connues et qui nous servira de référence. Puis, nous exploiterons ces résultats au moyen des techniques d'analyses standard décrites précédemment et pointerons les limites de ces méthodes pour l'étude du CZTSSe.

4.1 Analyse des défauts dans une jonction p-n

Dans un semi-conducteur parfait, la structure cristalline implique que les électrons sont localisés dans des bandes d'énergie bien définies. L'existence de défauts cristallographiques dans le matériau va rompre la symétrie et introduire des niveaux d'énergie dans la bande interdite du semi-conducteur. Le défaut peut donc être vu comme une anomalie dans la structure cristalline.

4.1.1 Les types de défauts

Les défauts peuvent être classés en plusieurs catégories :

1. Les défauts ponctuels lorsqu'ils restent localisés à l'échelle d'un site atomique. Ils sont dit intrinsèques lorsqu'il s'agit de défauts relatifs aux atomes constitutifs du matériau placés en sites interstitiels (atomes placés dans un espace disponible entre les positions normales des atomes de la maille), substitutionnels (atomes qui se substituent à un site normalement occupé par un atome de la maille) ou de type lacunaire. Ils sont dit extrinsèques lorsqu'il s'agit d'atomes étrangers à la maille cristalline.

2. Les défauts étendus tels que les fautes d'empilement (changement de la périodicité d'empilement), dislocations ou précipités (formation d'un précipité solide dans un cristal).

Dans cette étude, nous nous focaliserons principalement sur les défauts ponctuels. De manière générale, les défauts modifient localement le potentiel du réseau cristallin et brisent sa périodicité. Ils peuvent être vus comme des atomes hydrogénoïdes susceptibles d'être ionisés. Ils peuvent capter et émettre des charges libres. Un défaut est dit donneur lorsqu'il peut céder un électron au réseau cristallin: il est neutre lorsqu'il est occupé et chargé négativement lorsqu'il est vide. A l'inverse, un défaut accepteur peut céder un trou: il est de charge neutre quand il est vide et de charge négative quand il est occupé. Les états de charges sont résumés sur le tableau 4.1.

Etat	Occupé	Vide
Donneur	neutre	(+)
Accepteur	(-)	neutre

TABLE 4.1 – État de charges des défauts accepteurs et donneurs

Le défaut est caractérisé par son énergie de transition électronique, E_t, c'est-à-dire sa position dans le gap. Son énergie d'activation, E_a, correspond à la distance énergétique entre E_t et la bande avec laquelle il échange les porteurs; E_c s'il s'agit d'un piège à électrons ou E_v s'il s'agit d'un piège à trous.

$$E_{a,donneur} = E_c - E_{t,donneur} \tag{4.1}$$

$$E_{a,accepteur} = E_{t,accepteur} - E_v \tag{4.2}$$

Lorsque l'énergie d'activation du défaut est de l'ordre de quelques kT (niveau d'énergie proche d'une bande), le niveau est dit superficiel. A température ambiante, ces défauts sont complétement ionisés et jouent le rôle de dopants en fournissant les porteurs libres au réseau cristallin. Lorsque ces niveaux sont plus éloignés des bandes, ils sont dit profonds. C'est le comportement de ces défauts qui est décrit dans la partie suivante.

4.1.2 Les recombinaisons

Une recombinaison est un phénomène physique par lequel une particule passe dans un état d'énergie plus stable et lié. Une recombinaison est l'annihilation d'une paire électron/trou. Il existe plusieurs mécanismes de recombinaisons qui sont détaillés sur la figure 4.1.

— a) Les recombinaisons radiatives consistent en la désexcitation directe d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence en émettant un photon d'énergie égale à la largeur de la bande interdite du semi-conducteur. Le photon émis est susceptible d'être de nouveau absorbé et de générer une autre paire électron/trou.

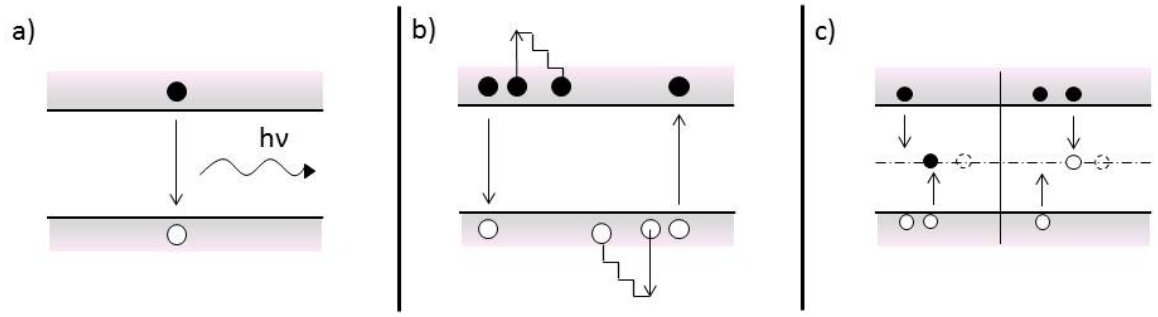


FIGURE 4.1 – Mécanismes de recombinaisons dans un semi-conducteur : a) recombinaisons radiatives, b) recombinaisons Auger, c) recombinaisons SRH

— b) Les recombinaisons Auger consistent en la désexcitation d'une charge libre par collision avec une autre charge présente dans la même bande. La charge qui récupère l'énergie se désexcite par émission successive de phonons et retourne dans son état initial. Le taux de recombinaison Auger dépend de la concentration en porteurs de charge libres. Pour des valeurs de dopage dans les cellules photovoltaïques de l'ordre de 10^{15} - 10^{17} cm^{-3}, et des taux d'injections considérés, le taux de recombinaison Auger est faible [61].

— c) Les recombinaisons SRH (Shockley - Read - Hall) se font par l'intermédiaire des niveaux d'énergie des défauts situés dans la bande interdite. La théorie élaborée par Shockley, Read et Hall [62,63] décrit les phénomènes d'émission et de capture des charges. A partir de l'exemple d'un défaut induisant un niveau d'énergie dans la bande interdite et qui a capturé un trou présent dans la bande de valence, deux possibilités existent : soit le défaut ré-émet le trou dans la bande de valence, soit il capture un électron de la bande de conduction. Dans le premier cas, il y a échange entre le niveau piège et la bande. Le niveau stocke temporairement le trou. Dans le deuxième cas, l'électron et le trou capturés se recombinent. Le niveau agit comme un centre de génération-recombinaison. La théorie fonctionne de la même manière en supposant au début que le défaut a capturé un électron. Les niveaux d'énergie sont caractérisés par un coefficient d'émission et un taux de capture des charges libres (tableau 4.2).

	Taux d'Emission	Coefficient de Capture
Electron	e_n	c_n
Trou	e_p	c_p

TABLE 4.2 – Taux d'emission et coefficient de capture des porteurs de charge par les défauts

Les coefficients de capture des électrons (c_n) et des trous (c_p) sont donnés par [64] :

$$c_n = \sigma_n v_{th,n} \tag{4.3}$$

$$c_p = \sigma_p v_{th,p} \tag{4.4}$$

où $\sigma_{n(p)}$ est la section efficace de capture des électrons (trous), n est la densité d'électrons dans la bande de conduction, p la densité de trous dans la bande de valence et $v_{th,n(p)}$ est la vitesse thermique des électrons (trous) [59].

4.1.3 Réponse d'un défaut à un signal de tension

Les techniques expérimentales qui sont utilisées pour caractériser les semi-conducteurs font intervenir l'application d'un potentiel aux bornes de la cellule photovoltaïque. Il convient donc de déterminer comment réagit un défaut lorsqu'une tension est appliquée aux bornes de la jonction p-n. Nous prenons le cas d'un piège à trous dans un semi-conducteur de type p.

Application d'un signal de tension créneau

Dans un premier temps, la tension appliquée est en forme de créneau pour expliquer plus simplement le mécanisme de réponse du défaut. La jonction est initialement polarisée en inverse. Lorsqu'un créneau V_0 est appliqué à la jonction, la longueur de la zone de charge d'espace se réduit, ce qui est représentée par le passage de l'étape 1) à 2) sur la figure 4.2. Cela entraîne une réduction de la courbure des bandes. Les niveaux d'énergie E_t des défauts vont suivre les mêmes variations de courbure que les bandes. Le point de croisement x entre le niveau de Fermi et les niveaux d'énergie des défauts est modifié et passe de la position x_1 à x_2. Les états disponibles entre ces deux positions se retrouvent au dessus du niveau de Fermi et se remplissent de trous. Lorsque le créneau est supprimé, le système revient à sa position initiale et le point de croisement reprend sa position x_1 représentée par l'étape 3) de la figure 4.2. A cette étape, les états situés entre x_1 à x_2 repassent en dessous du niveau de Fermi et ils émettent des trous vers la bande de valence. Le temps τ caractéristique du temps d'émission du porteur de charge est l'inverse de

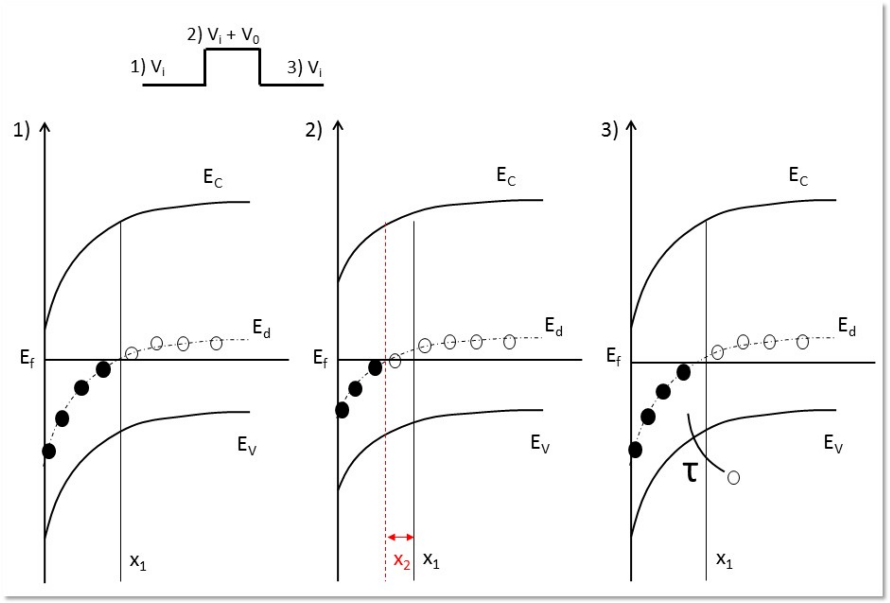


FIGURE 4.2 – Schéma de l'émission d'un trou correspondant à une période du signal de tension appliquée

son taux d'émission. Dans le cas représenté sur la figure 4.2 : $e_p = \frac{1}{\tau}$.

Application d'une tension sinusoïdale

En pratique, la tension appliquée sur la cellule est sinusoïdale de la forme V=V_0cos(ωt) où V_0 est l'amplitude du potentiel, ω=2πf la pulsation du signal et f la fréquence. Dans ce cas, les étapes 1) à 3) de la figure 4.2 sont réalisées de manière périodique en fonction de la fréquence ω du signal. Il existe deux cas extrêmes. Le premier est le cas basse fréquence, c'est à dire pour ω«e_p. Les captures et émissions de charges se font plus rapidement que la variation du signal et à chaque période, les défauts capturent et ré-émettent les trous dans la bande de valence. Le deuxième cas est à haute fréquence, c'est à dire pour ω»e_p. Le signal varie plus vite que les captures et émissions de charges. Dans ce cas, les défauts ne répondent plus au signal de tension et sont inactifs électriquement. La fenêtre d'observation des défauts se limite donc à des pulsations de l'ordre de e_p.

4.1.4 Mesure de capacité

La mesure de capacité en fonction du potentiel C(V) est une technique utilisée pour analyser les propriétés électriques des cellules photovoltaïques et obtenir des densités de porteurs de charge libres [65]. La capacité est une grandeur physique qui représente l'aptitude à stocker des charges électriques. Dans cette étude, et uniquement concernant les mesures C(V), la capacité est exprimée par unité de surface. Elle est définie par :

$$C = \frac{Q}{V} \tag{4.5}$$

où Q est une charge et V un potentiel. La mesure C(V) consiste à mesurer la capacité de la cellule photovoltaïque en appliquant un potentiel sinusoïdal à ses bornes identique à celui de la partie 4.1.3.

Pour interpréter une mesure C(V), il faut modéliser la cellule photovoltaïque. En première approximation, l'hypothèse de Shockley est utilisée pour décrire la jonction p-n. Elle consiste à supposer qu'il n'y a pas de charges mobiles dans la zone de charge d'espace. La zone de déplétion est supposée contenir uniquement des anions et des cations fixes. De cette manière, la jonction p-n peut être assimilée à un condensateur plan, la zone de charge d'espace représentant le milieu diélectrique. En première approximation, la capacité de la cellule est donnée par [66, 67] :

$$C = \frac{1}{\frac{W_a}{\varepsilon_a} + \frac{W_b}{\varepsilon_b} + \frac{W_w}{\varepsilon_w}} \tag{4.6}$$

où ε est la constante diélectrique (ε=$\varepsilon_r\varepsilon_0$ avec ε_r la constante diélectrique relative et ε_0 la permittivité diélectrique du vide), et W est la longueur de la zone de charge d'espace qui varie avec le potentiel appliqué. Les indices a, b et w signifient respectivement "absorbeur" pour le CZTSSe, "buffer" pour la couche tampon en CdS, et "window" pour la couche fenêtre en contact avant.

L'épaisseur de la couche tampon en CdS étant très faible, l'hypothèse que W_b«W_a est faite. De plus, la couche fenêtre étant fortement dopée, il est supposé que W_w est négligeable devant W_a. Dans ce cas, la zone de charge d'espace s'étend exclusivement dans le CZTSSe et donc W_a est la seule contribution à

C. La situation est équivalente au fait d'avoir une hétérojonction de type n^+-p. Dans ce cas, l'expression de la capacité peut être simplifiée en posant ε=ε_a et W=W_a:

$$C = \frac{\varepsilon}{W} \tag{4.7}$$

et W s'écrit [60] :

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{qN_A}(V_D - V)} \tag{4.8}$$

avec q la charge élémentaire, N_A la concentration de niveaux accepteurs dans le CZTSSe (en supposant qu'ils sont tous ionisés), V_D le potentiel de diffusion de la jonction et V la tension appliquée sur le matériau. La capacité peut être exprimée en fonction de la densité d'accepteurs en combinant les équations 4.6 et 4.8 :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon q N_A}(V_D - V) \tag{4.9}$$

L'équation 4.9 montre que la représentation graphique de $1/C^2$ est une droite de pente inversement proportionnelle à N_A. La valeur du potentiel pour $1/C^2$=0 donne le potentiel de diffusion V_D de la jonction p-n. La mesure C(V) permet dans ces conditions de déterminer N_A et V_D.

Dans le cas où la concentration N_A n'est pas uniforme dans la couche active, la représentation de $1/C^2$ n'est pas une droite. Dans ce cas, N_A(W) peut être déterminé pour chaque valeur de W [65]. Pour cela, l'expression 4.9 est différentiée :

$$\frac{dC^{-2}}{dV} = \frac{2}{q\varepsilon N_A(W)} \tag{4.10}$$

Le profil de densité de défauts accepteurs est obtenu en représentant N_A en fonction de W où N_A est calculé à partir de la dérivée de $1/C^2$ et W est obtenu à partir de la valeur de la capacité W=ε/C(V). N_A est déterminé spatialement sur la portion de l'absorbeur sondée par le potentiel.

La densité de porteurs de charge libres est obtenue en faisant l'hypothèse que tous les défauts sont ionisés : p = N_A c'est à dire que les niveaux dopants sont suffisamment superficiels. Les mesures C(V) sont effectuées à haute fréquence afin d'éviter la contribution des défauts profonds au signal mesuré.

4.1.5 Spectroscopie d'admittance

Pour mettre en évidence d'éventuels défauts profonds dans la jonction p-n, des mesures de spectroscopie d'admittance sont effectuées. En mesurant le signal d'admittance alternatif *ac* de la jonction p-n en fonction de la fréquence et de la température, les défauts contenus dans la ZCE sont sondés. L'objectif des mesures d'admittance est de déterminer les énergies d'activation des défauts ainsi que leur section efficace de capture, deux paramètres utilisés classiquement pour décrire un défaut.

Admittance d'une jonction p-n

L'admittance Y est définie par : I = Y×V où I est le courant et V est la tension. C'est une grandeur complexe dont la partie réelle est la conductance et la partie imaginaire est la susceptance. Dans le cas de

la modélisation simple de la cellule solaire décrite au paragraphe précédent, l'admittance peut s'écrire :

$$Y = G + j\omega C \tag{4.11}$$

où G est la conductance, C est la capacité, j est le nombre complexe mathématique, ω la pulsation avec ω=2πf et f est la fréquence du signal. La mesure consiste à détecter le courant en effectuant un balayage en fréquence et en appliquant une tension sinusoïdale donnée.

Il existe deux domaines en fréquence qui sont caractéristiques de la capacité concernant les mesures d'admittance, la capacité à basse fréquence C_{BF} et à haute fréquence C_{HF} comme défini dans la partie 4.1.3. A basse fréquence, les défauts peuvent suivre le signal de tension. Dans ce cas, ils contribuent au signal de capacité. A haute fréquence, les défauts ne peuvent plus suivre le signal car ils varient plus rapidement que les processus de capture et d'émission de porteurs de charge. Ils ne contribuent plus à la capacité de la jonction. Dans ce cas, si la jonction p-n est comparée à un condensateur plan, sa largeur s'étend. Il en résulte un signal de capacité plus faible qu'à basse fréquence. Le signal typique d'un défaut dans une mesure C(ω) est une marche de capacité. Dans le modèle le plus simple, la capacité est constante de part et d'autre de la marche induite par le défaut.

Au niveau de la partie réelle de l'admittance, un pic de résonance est observé sur le signal de G(ω)/ω lorsque la fréquence du signal est équivalente au taux d'émission des défauts. Le signal typique d'une courbe G(ω)/ω représente un pic de conductance, dont la résonance coïncide avec le point d'inflexion de la marche de capacité.

Une expression de l'admittance est donnée par Nicollian *et al.* [68]. Le calcul pour obtenir cette expression consiste à exprimer le courant résultant des mouvements des porteurs de charge. L'admittance est obtenue en effectuant le rapport entre le courant obtenu et le potentiel calculé dans la jonction p-n. L'expression de l'admittance déterminée est [68] :

$$Y_p(\omega) = \chi \frac{\omega^2 \tau_p}{[\omega^2 \tau_p^2 + 1]} + j\omega \frac{\chi}{[\omega^2 \tau_p^2 + 1]} \tag{4.12}$$

avec χ = C_{BF} - C_{HF} et $\tau_p = (1-f)/c_p p$ où f est la fonction de distribution de Fermi-Dirac $f(E) = \frac{1}{1 + exp(\frac{E - E_F}{kT})}$. La résonance est maximale lorsque ω=2/τ_p où 1/τ_p=e_p est le taux d'émission d'un trou par un défaut.

Mise en évidence expérimentale des défauts

L'influence d'un défaut dans le fonctionnement d'une cellule solaire va dépendre de son énergie d'activation et de sa section efficace de capture. L'obtention de ces paramètres se fait en reliant la fréquence du signal de mesure et les taux d'émission des charges par les défauts. Les valeurs des taux d'émission des défauts sont déterminées grâce aux mesures d'admittance et plus particulièrement aux pics de courbes de conductance et des points d'inflexion des courbes de capacité. En parallèle, les taux d'émission sont reliés à l'énergie d'activation des défauts grâce aux équations de transfert des charges dans la jonction p-n. Pour cela, il convient de déterminer la variation de remplissage du défaut en fonction du temps en repartant de leur statistique de distribution. Les processus d'émission et de capture des électrons et des

trous sont décrits par leurs taux de capture et d'émission en fonction du temps dont les expressions sont données par Nicollian *et al.* [68].

Lorsqu'un niveau vide capture un électron et devient plein, le taux de capture d'un électron est :

$$r_a = c_n n N_t [1 - f] \tag{4.13}$$

Lorsqu'un niveau plein émet un électron et devient vide, le taux d'émission d'un électron est :

$$r_b = e_n N_t f \tag{4.14}$$

Lorsqu'un niveau plein capte un trou, il devient vide et le taux de capture d'un trou est :

$$r_c = c_p p N_t f \tag{4.15}$$

Lorsqu'un niveau vide émet un trou, il devient plein et le taux d'émission d'un trou est :

$$r_d = e_p N_t [1 - f] \tag{4.16}$$

où N_t est la densité totale de défauts par unité de volume. La figure 4.3 représente les transferts de charge décrits par les taux ci-dessus.

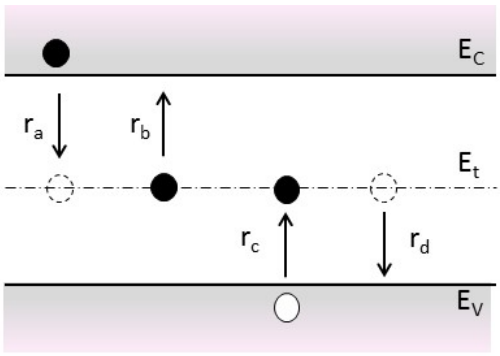


FIGURE 4.3 – Schéma des transferts des porteurs de charge par un défaut.

Le principe de la mesure d'admittance repose sur l'équilibre thermodynamique des transferts des porteurs de charge. La variation temporelle du nombre de défauts vides n_t peut s'écrire en fonction des processus de capture et d'émission :

$$\frac{dn_{t0}}{dt} = c_p p N_t f(E_t) - e_p N_t [1 - f(E_t)] - c_n n N_t [1 - f(E_t)] + e_n N_t f(E_t) \tag{4.17}$$

En ne considérant qu'un seul type de porteurs de charge libres (n«p, côté p), on obtient:

$$\frac{dn_{t0}}{dt} = c_p p N_t f(E_t) - e_p N_t [1 - f(E_t)] \tag{4.18}$$

A l'équilibre thermodynamique, il y a autant de captures que d'émissions et $\frac{dn_{t0}}{dt} = 0$. L'expression suivante du taux d'émission est obtenue :

$$e_p = c_p p \times exp(\frac{-(E_t - E_F)}{kT}) \tag{4.19}$$

Dans l'approximation de Bolztmann :

$$p = N_V exp(-\frac{E_f - E_V}{kT}) \tag{4.20}$$

avec N_V la densité d'états dans la bande de valence. En combinant les équations 4.4 et 4.20 dans l'équation 4.19, l'expression du taux d'émission peut être écrit sous la forme [68] :

$$e_p = \sigma_p v_{th,p} g N_v exp(-\frac{E_t - E_V}{kT}) \tag{4.21}$$

La vitesse thermique des trous ainsi que N_V peuvent s'écrire en fonction de la température [60]:

$$v_{th,p} = (\frac{3kT}{m_p^*})^{1/2} \tag{4.22}$$

$$N_V = 2(\frac{2m_p^* kT}{h^2}) \tag{4.23}$$

où m_p^* est la masse effective des électrons dans le CZTSSe et h est la constante de Planck. En remplaçant les équations de $v_{th,p}$ et de N_V dans l'équation 4.21, le taux d'émission peut se mettre sous la forme :

$$e_p = \xi_0 T^2 exp(-\frac{E_a}{kT}) \tag{4.24}$$

avec E_a=E_t-E_V est l'énergie d'activation du défaut. ξ_0 est un terme qui contient tous les éléments faiblement dépendants de la température.

$$\xi_0 = \sqrt{6\pi} 4\pi \frac{m_p^* k}{h^3} \sigma_p \tag{4.25}$$

Pour obtenir l'énergie d'activation en fonction de la fréquence du signal de mesure, il faut la relier au taux d'émission. La fréquence ω_0 qui correspond au point d'inflexion des mesures de capacité et du pic des mesures de conductance est proportionnelle au taux d'émission des trous avec, d'après [56, 66]:

$$\omega_0 = 2e_p = \xi_0 T^2 \exp[\frac{-E_a}{kT}] \tag{4.26}$$

L'énergie d'activation est obtenue avec un diagramme d'Arrhénius représentant $\ln(\omega_0/T^2)$ en fonction de l'inverse de la température. Une droite dont le coefficient directeur est -E_a/k est obtenue ce qui permet de calculer l'énergie d'activation. La section efficace de capture est extraite de l'ordonnée à l'origine de

cette droite et est contenue dans le terme ξ_0.

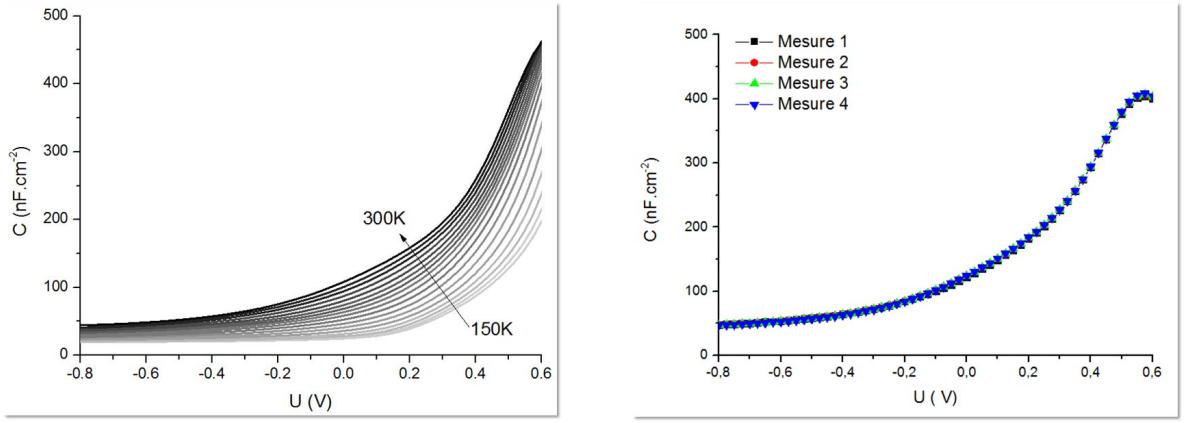
4.2 Caractérisation électrique des échantillons

4.2.1 Mesures C(V)

La première technique de caractérisation utilisée dans cette étude est la mesure de capacité en fonction du potentiel et également en température afin de déterminer la concentration en porteurs de charge libres dans le CZTSSe.

Echantillon de référence en CIGS

Les mesures sont réalisées sur des échantillons à base de CIGS pour avoir une référence témoin. Le CIGS étudié dans cette partie est élaboré avec un procédé de coévaporation qui est décrit par Roger *et al.* [3]. Le tableau 4.3 présente les caractéristiques de la cellule photovoltaïque de CIGS mesurée. L'échantillon est monté sur un boîtier DIL. Les mesures de capacité sont effectuées en température et l'échantillon est situé sous obscurité dans le cryostat. L'appareil utilisé est un LCR meter, Agilent E4980 A. La tension appliquée pour les mesures C(V) varie de -1 V jusqu'à 0,5 V. Les mesures sont effectuées sur une gamme de température allant de 150 K jusqu'à 300 K par palier de 10 K. Les mesures présentées dans cette partie sont réalisées à une fréquence de 100 kHz. La figure 4.4a représente les mesures C(V) d'un échantillon de CIGS.



(a) Mesures en température

(b) Plusieurs mesures à 300 K

FIGURE 4.4 – Mesures C(V) d'un échantillon de CIGS à 100 kHz en température

Sous éclairement	V_{OC} (V)	J_{SC} (A.cm^{-2})	FF (%)	η (%)
	0,588	0,032	65,5	12,3

Sous obscurité	J_0 (A.cm^{-2})	A	R_S (Ω.cm^2)	R_{Sh} (Ω.cm^2)
	$7{,}07.10^{-7}$	2,1	1,4	2781

TABLE 4.3 – Tableau récapitulatif des caractéristiques J(V) d'une cellule photovoltaïque à base de CIGS à 300 K

La figure 4.4b représente quatre mesures C(V) de l'échantillon de CIGS à 300 K et à 100 kHz. Les mesures sont réalisées dans les mêmes conditions et sur le même échantillon. La superposition des courbes témoigne de la reproductibilité expérimentale des mesures.

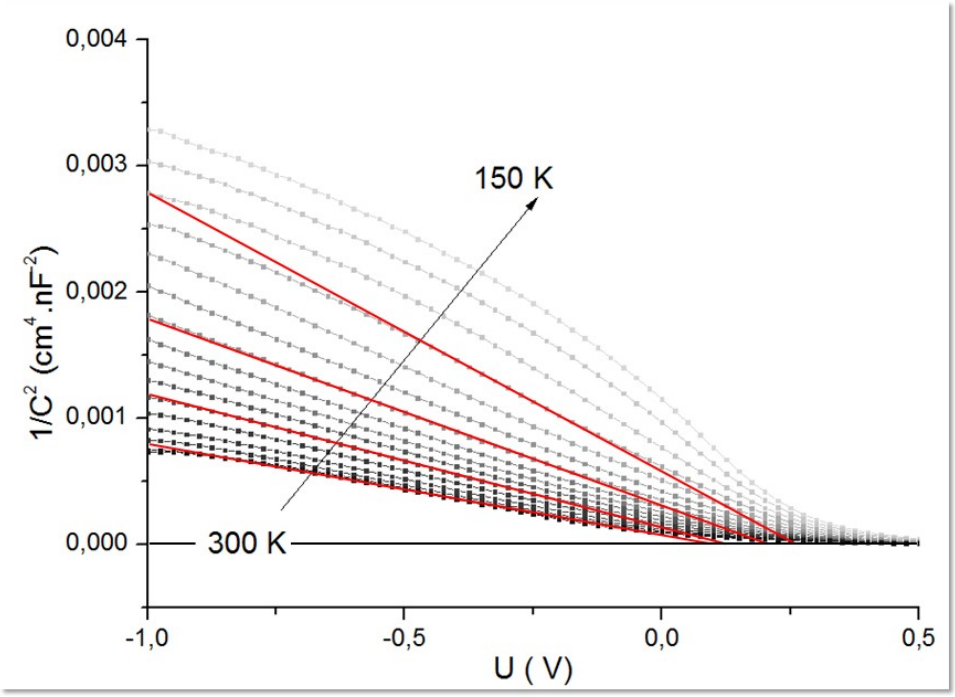


FIGURE 4.5 – Représentation de $1/C^2$ en fonction du potentiel d'un échantillon de CIGS. Les droites rouges sont des guides visuels pour mettre en évidence les portions linéaires des courbes.

La figure 4.5 représente $1/C^2$ en fonction du potentiel appliqué. Chaque courbe correspond à une température donnée entre 300 K et 150 K par palier de 10 K. Un ordre de grandeur du potentiel de diffusion V_D peut être déduit pour $1/C^2$=0. Les valeurs des pentes des droites d'interpolation augmentent à basse température, ce qui traduit le fait que la concentration de porteurs de charge libres diminue. Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'à basse température les défauts sont moins ionisés et contribuent de moins en moins au dopage.

La figure 4.6 représente le profil de densité de porteurs de charge de l'échantillon de CIGS. La densité est obtenue en dérivant $1/C^2$ tandis que la profondeur dans le matériau est obtenue grâce à la capacité comme définie dans la partie 4.1.4. Sur cette figure, l'ordonnée correspond à la densité de porteurs de charge libres tandis que l'axe des abscisses correspond à la longueur de la zone de charge d'espace dans le CIGS, l'abscisse 0 étant l'interface de la jonction p-n. Pour une température donnée, le profil de densité a la forme d'un U. La densité de porteurs de charge libres correspond à la partie inférieure du U. La partie décroissante du U (faible W) est due à l'accumulation des porteurs de charge près de l'interface de la jonction p-n. La partie croissante du U (W élevée), est due à l'accumulation de charges statiques dans les défauts [69, 70]. Les valeurs des densités de porteurs de charge libres sont extraites de la figure 4.6 et sont reportées dans le tableau 4.4. Les allures des courbes ainsi que les ordres de grandeur des

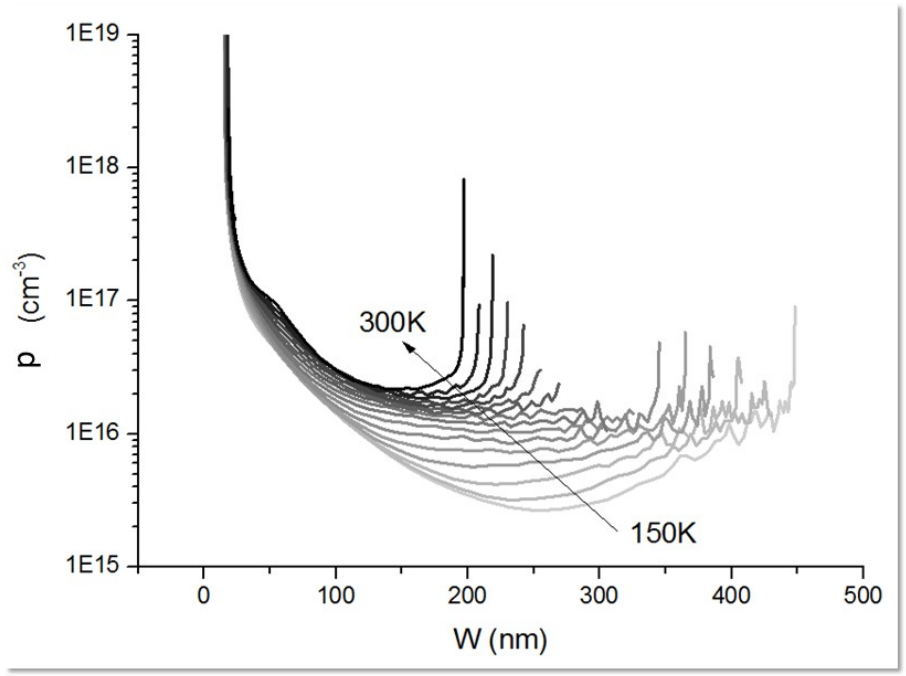


FIGURE 4.6 – Profil de densité d'un échantillon de CIGS

densités de porteurs de charge sont représentatives de la littérature [69,71]. De plus, à basse température, la ZCE s'étend de plus en plus dans le CIGS. Ce résultat est attendu compte tenu du fait que la densité de porteurs de charge diminue en température et provoque une augmentation de W dans l'équation 4.8.

Les valeurs du potentiel de diffusion de cet échantillon de CIGS sont reportées dans le tableau 4.4. Ces dernières sont extraites de l'intersection entre l'interpolation linéaire des courbes $1/C^2$ dans l'intervalle [-0,7 V ; -0,3 V]. Les valeurs dans le tableau 4.4 sont similaires à celles de la littérature [72, 73].

T (K)	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240
p (10^{15} cm^{-3})	7,1	7,3	7,0	7,0	7,5	8,4	9,4	10,2	11,2	12,1
V_D (V)	0,74	0,64	0,46	0,32	0,24	0,213	0,19	0,16	0,15	0,13
C (nF.cm^{-2})	21,0	22,0	24	26,0	29,0	31,0	33,0	36,0	38,0	40,0

T (K)	250	260	270	280	290	300
p (10^{15} cm^{-3})	13,2	14,4	15,6	17,2	18,6	18,1
V_D (V)	0,11	0,10	0,08	0,07	0,07	0,07
C (nF.cm^{-2})	42,0	45,0	48,0	51,0	53,0	53,0

TABLE 4.4 – Densité de porteurs de charge libres, potentiel de diffusion et capacité de l'échantillon de CIGS

Caractérisation du CZTSSe

Les mesures de capacité sont réalisées sur plusieurs cellules photovoltaïques à base de CZTSSe dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 4.5. Tous les échantillons sont synthétisés avec le protocole expérimental décrit dans le chapitre précédent. Ils sont issus d'essais différents mais pour chaque échantillon, la composition des éléments est celle indiquée dans le protocole expérimental. Les caractéristiques des échantillons sont sensiblement identiques et les mesures expérimentales sont similaires sur les trois cellules. Seules les mesures de l'échantillon CZTSSe1 seront présentées. Il s'agit des mesures dont les courbes explicitent le mieux les interprétations.

Les conditions expérimentales de mesure sont identiques à celles utilisées pour le CIGS. La figure 4.7 représente les mesures C(V) de l'échantillon CZTSSe1. L'allure des courbes C(V) en température de l'échantillon est différente de celle du CIGS. A basse température, au-dessous de 200 K, la capacité reste constante.

Sous éclairement	V_{OC} (V)	J_{SC} (A.cm^{-2})	FF (%)	η (%)
CZTSSe1	0,388	0,033	51	6,6
CZTSSe2	0,378	0,026	42	4,1
CZTSSe3	0,332	0,031	50	5,3

Sous obscurité	J_0 (A.cm^{-2})	A	R_S (Ω.cm^2)	R_{Sh} (Ω.cm^2)
CZTSSe1	$1{,}2.10^{-5}$	2,8	1,2	1700
CZTSSe2	$1{,}7.10^{-5}$	2,3	0,9	1100
CZTSSe3	$1{,}7.10^{-5}$	2,2	0,7	1100

TABLE 4.5 – Tableau récapitulatif des caractéristiques J(V) de cellules photovoltaïques à base de CZTSSe à 300 K

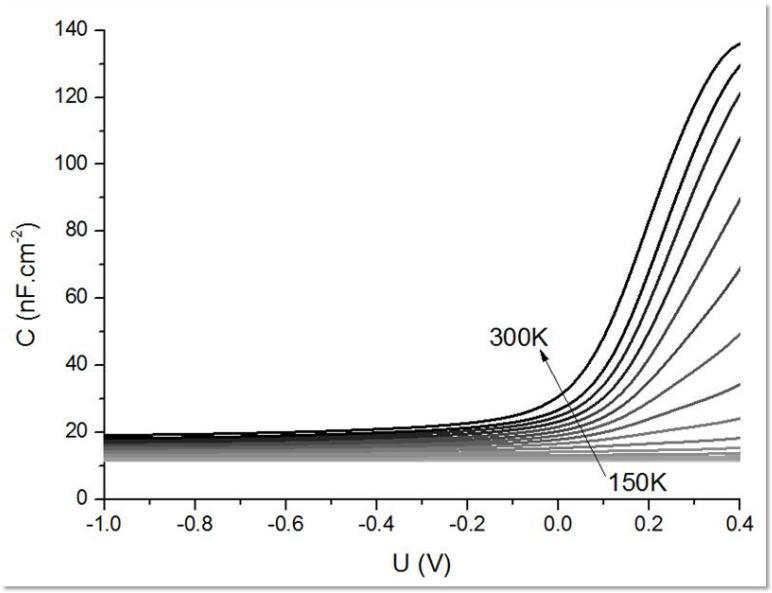


FIGURE 4.7 – Mesure C(V) de l'échantillon CZTSSe1

La figure 4.8 représente $1/C^2$ en fonction du potentiel appliqué et en température. Contrairement au CIGS, les courbes ne convergent pas toutes vers une même valeur de tension. Leur interprétation est difficile et ne permet pas d'extraire les paramètres attendus tel que le potentiel de diffusion.

La figure 4.9 représente le profil de densité de porteurs de charge de l'échantillon CZTSSe1. Pour

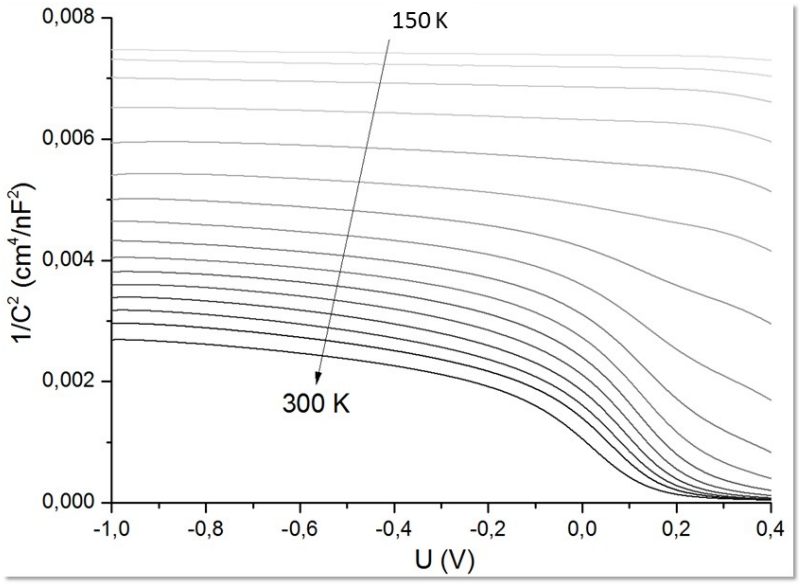


FIGURE 4.8 – Mesure de $1/C^2$ en fonction du potentiel de l'échantillon CZTSSe1

une température donnée, l'allure d'un profil de densité semble identique à celui du CIGS observé sur la figure 4.6. Cependant la densité de porteurs de charge libres varie très peu en température. Cette absence de variation est la traduction des pentes constantes des courbes $1/C^2$ observées sur la figure 4.8 sur la gamme [-1,0 V ; -0,2 V]. De plus, il semble y avoir une translation des courbes vers l'interface arrière (interface entre le CZTSSe et le contact arrière en Mo). Elles ne commencent pas à la même valeur de l'axe des abscisses et se décalent vers l'interface arrière lorsque la température diminue. La longueur sur laquelle s'étend la ZCE semble ne pas varier en température, excepté de 150 K à 180 K où elle diminue. Cette translation sans augmentation de longueur de la ZCE en température est aussi une traduction des pentes constantes des courbes $1/C^2$ observées sur la figure 4.8.

En appliquant le même modèle que pour le CIGS, il est possible d'extraire des densités de porteurs de charge libres du profil de densité qui sont reportées sur le tableau 4.6. Cependant, le même modèle appliqué au CZTSSe ne permet pas d'extraire de valeurs de potentiel de diffusion physiquement correcte. Des résultats similaires sont obtenus sur les autres échantillons de CZTSSe.

Le modèle qui assimile la capacité de la cellule solaire à base de CZTSSe à une jonction n^+-p classique ne permet pas de rendre compte des mesures expérimentales du CZTSSe contrairement au CIGS. Le fait que la densité de porteurs de charge reste constante en température n'est pas prise en compte dans le modèle de la capacité plane et semble traduire un effet de déplétion complète de l'absorbeur à basse température.

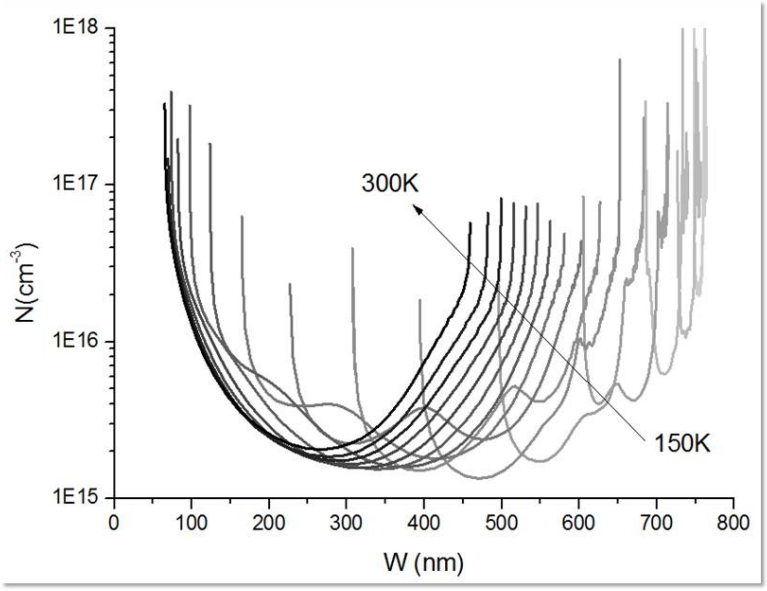


FIGURE 4.9 – Profil de densité de l'échantillon CZTSSe1

T	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240
N (10^{15} cm^{-3})	23,3	11,3	6,2	4,3	1,7	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5
C (nF.cm^{-2})	11,6	11,7	12	12,5	13,1	13,8	14,5	15,2	15,8	16,4

T	250	260	270	280	290	300
N (10^{15} cm^{-3})	1,5	1,6	1,7	1,7	1,8	2,0
C (nF.cm^{-2})	17,0	17,6	18,4	19,2	20,0	21,0

TABLE 4.6 – Densité de porteurs de charge et capacité de l'échantillon CZTSSe1

Dans ce contexte, la figure 4.10 représente plusieurs mesures C(V) de l'échantillon CZTSSe1 à des températures et des fréquences différentes. A une température donnée, deux mesures C(V) à des fréquences différentes sont effectuées. Une marche de capacité est observée lorsque la température augmente. Elle se décale aussi en fréquence. Ce comportement est typique de la présence d'un défaut profond. Afin d'étudier plus en détail le CZTSSe et cette hypothèse d'un défaut profond, des mesures d'admittance sont réalisées.

4.2.2 Spectroscopie d'admittance

Échantillon de référence en CIGS

Les mesures d'admittance sont effectuées sur des échantillons à base de CIGS pour servir de référence par rapport aux mesures faites sur le CZTSSe. Elles sont effectuées avec un LCR meter Agilent E4980 A. Le balayage de fréquence effectué varie de 100 Hz jusqu'à 1 MHz. Les mesures sont réalisées dans un premier temps en appliquant une tension sinusoïdale dont la composante dc V_0 est nulle et l'amplitude du signal alternatif vaut 10 mV. L'échantillon est monté sur un boîtier DIL permettant de faire les mesures en température sur la gamme [150 K ; 300 K].

La figure 4.11 représente la mesure de G/ω d'un échantillon de CIGS. Sur l'intervalle de température

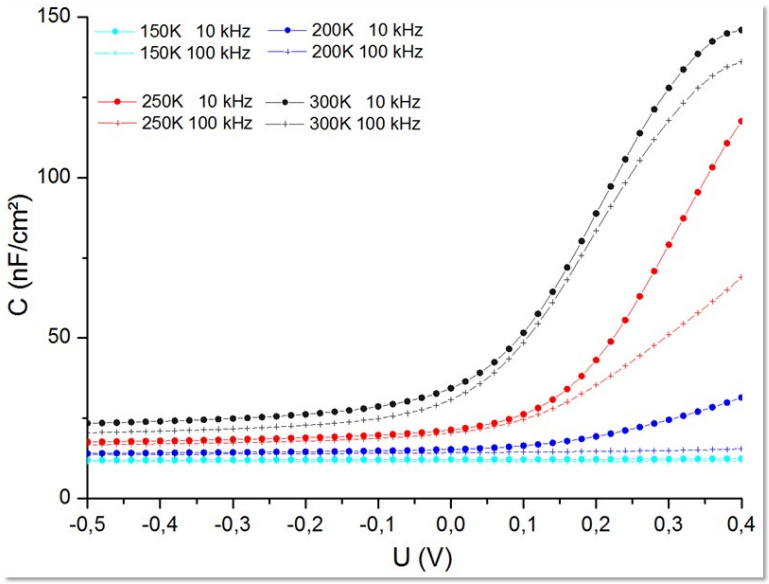


FIGURE 4.10 – Mesure de capacité à 10 kHz et à 100 kHz et en température de l'échantillon CZTSSe1

sondé, un pic est observable. Il se déplace vers les basses fréquences lorsque la température diminue.

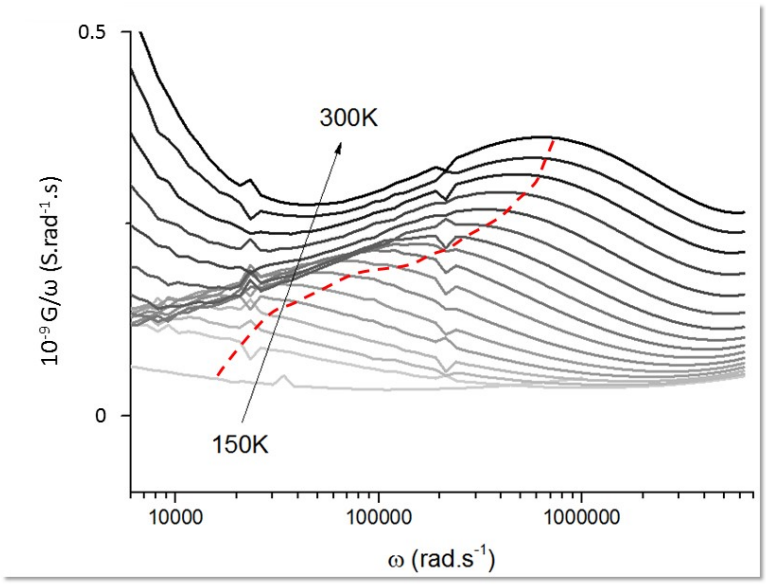


FIGURE 4.11 – Mesures de conductance $G(\omega)/\omega$ de l'échantillon à base de CIGS. La courbe en pointillé représente un guide pour les yeux pour évaluer le déplacement du pic en fréquence pour les différentes températures.

La figure 4.12 représente les mesures de capacité en fonction de la fréquence pour différentes températures. A basse fréquence et à chaque température, la capacité n'est pas constante, elle décroît pour

ω=1000 Hz jusqu'à ω=10 000 Hz environ. A haute fréquence, la capacité devient constante pour chaque température. Le signal de capacité représentant une marche est identifiable. Un point d'inflexion entre les basses et les hautes fréquences est visible et la fréquence de transition augmente avec la température.

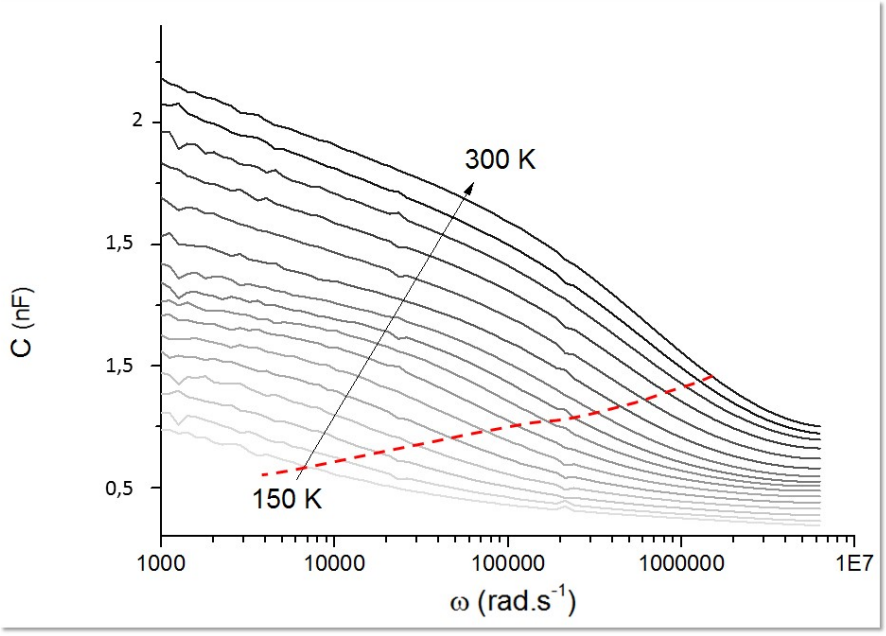


FIGURE 4.12 – Mesure de capacité en fonction de la fréquence de l'échantillon de CIGS. La courbe en pointillé est un guide pour les yeux pour permettre d'évaluer le déplacement en fréquence et en température de ce point d'inflexion.

Pour identifier plus nettement le point d'inflexion sur les courbes C(ω), la dérivée de la capacité en fonction de la fréquence est tracée : $-\omega\frac{dC}{d\omega}$ sur la figure 4.13 et coïncide avec le pic de G(ω)/ω sur la figure 4.11. Le maximum observé sur chaque courbe correspond au point d'inflexion visible sur la figure 4.12. La fréquence de transition ω_0 est extraite des maximums des courbes de la figure 4.13.

La figure 4.14 représente $\log(\omega_0/T^2)$ en fonction de 1/T. Une droite est obtenue dont la pente est proportionnelle à l'énergie d'activation du défaut. Dans ce cas, E_a = 120± 4 meV. Ce niveau d'énergie est semblable à ce qui est obtenu expérimentalement dans la littérature et est souvent attribué au niveau d'énergie appelé N1 du CIGS [70, 74]. C'est un niveau d'énergie attribué à un défaut d'interface et sa valeur est souvent donnée entre 100 meV et 200 meV.

L'analyse des mesures d'admittance du CIGS met en évidence la présence d'un pic sur les courbes G/ω qui se déplace vers les basses fréquences lorsque la température diminue. Les mesures de capacité montrent une inflexion entre les valeurs hautes et basses fréquences qui se déplace aussi en température. L'analyse de cette inflexion met en évidence une énergie d'activation compatible avec les données de la littérature et confirme la présence d'un défaut profond dans le CIGS.

Résultats expérimentaux sur le CZTSSe

Les mesures d'admittance sur le CZTSSe sont effectuées dans les mêmes conditions que les mesures sur le CIGS. Des résultats similaires ont été obtenus pour tous les échantillons présents dans le tableau

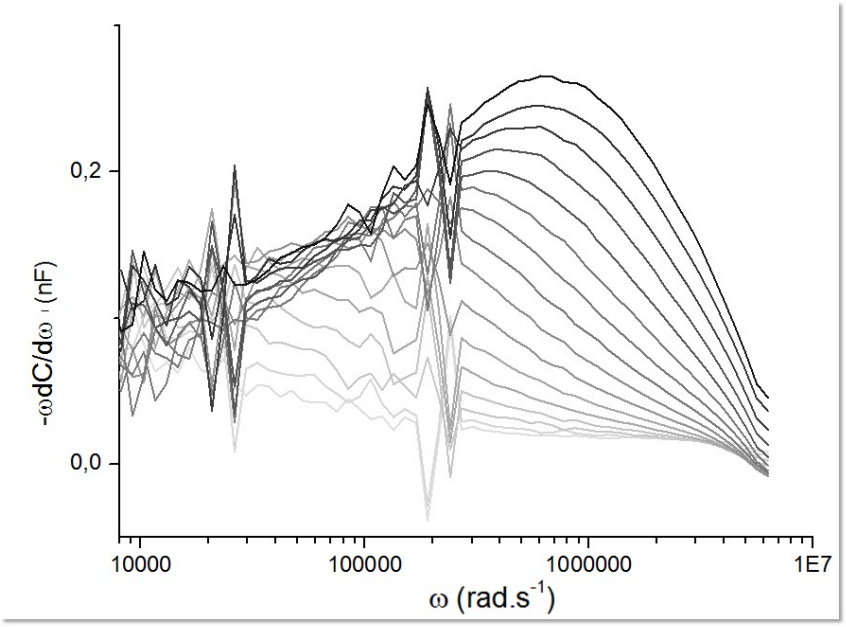


FIGURE 4.13 – Dérivée de la capacité en fonction de la fréquence de l'échantillon de CIGS

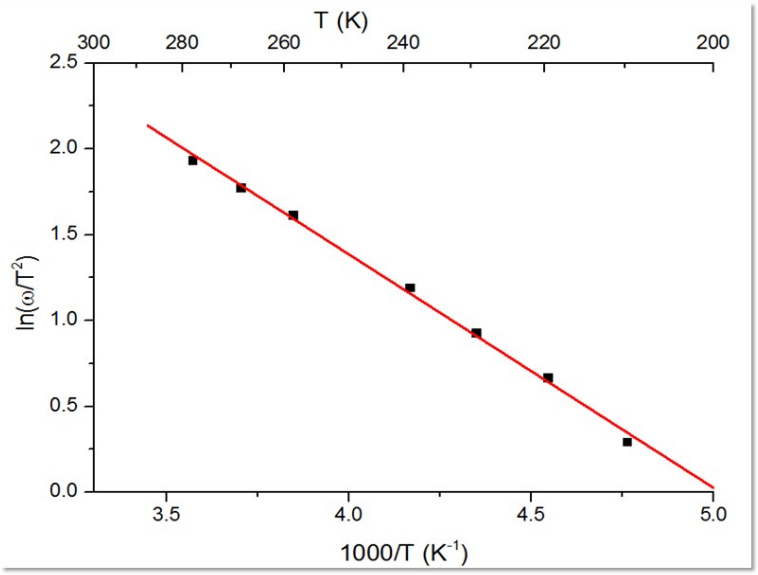


FIGURE 4.14 – Digramme d'Arrhénius de l'échantillon de CIGS

4.5. La figure 4.15 représente la mesure de capacité en fonction de la fréquence de l'échantillon CZTSSe3. Une marche de capacité est distinguable. Elle se déplace vers les basses fréquences lorsque la température diminue. Seules les mesures sur l'échantillon CZTSSe3 sont traitées dans cette partie. Ce sont les mesures qui permettent d'expliciter au mieux les interprétations des mesures d'admittance. Sur la figure 4.16, qui représente une mesure d'un autre échantillon, la marche de capacité est très peu distinguable. La

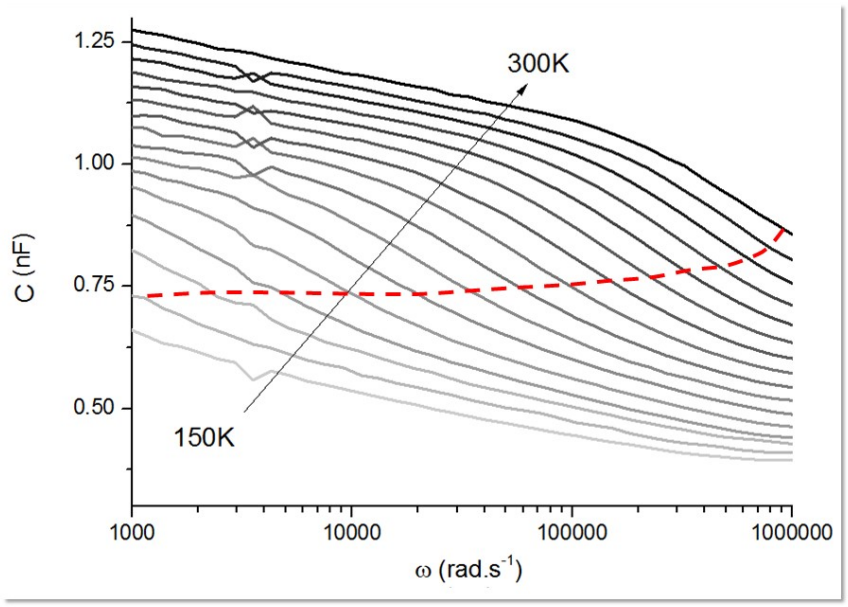


FIGURE 4.15 – Mesures C(ω) de l'échantillon CZTSSe3

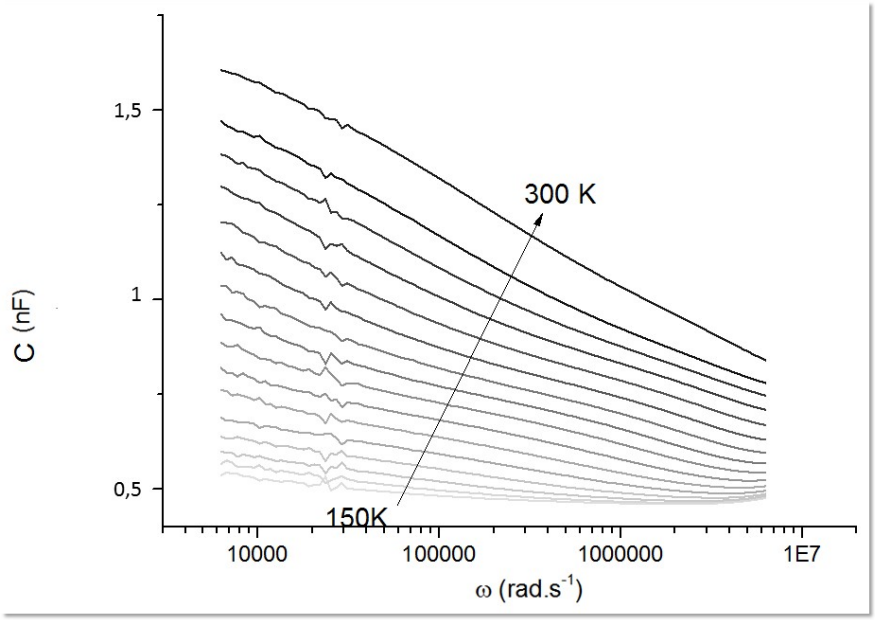


FIGURE 4.16 – Mesures C(ω) de l'échantillon CZTSSe1. La marche de capacité sur cet échantillon est peu distinguable.

figure 4.17 représente une mesure de G/ω en fonction de la fréquence pour différentes températures d'un échantillon de CZTSSe. Il est difficile de mettre en évidence un pic pour les différentes courbes sur la gamme de fréquence balayée. Pour les courbes aux températures les plus élevées, entre 300 K et 250 K, il y a une rupture de la monotonie des courbes G/ω entre 100 kHz et 1 MHz. Cette variation mise à part,

aucun pic en G/ω comparable à ce qui peut être observé sur l'échantillon de CIGS n'est visible sur la figure 4.17.

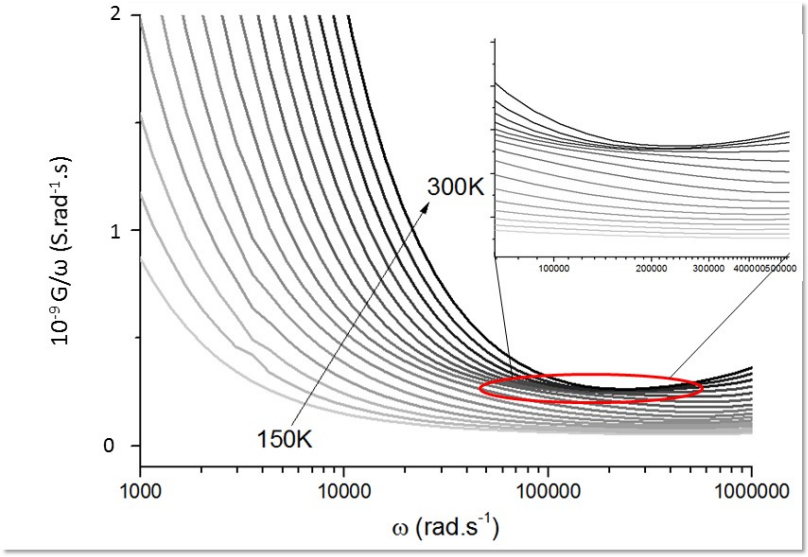


FIGURE 4.17 – Mesures de conductance G/ω de l'échantillon à base de CZTSSe3

La figure 4.18 représente la dérivée de la capacité en fonction de la fréquence pour différentes températures de l'échantillon CZTSSe3. Lorsque cela est possible, la fréquence de transition ω_0 est extraite des maximums des courbes de la figure 4.18.

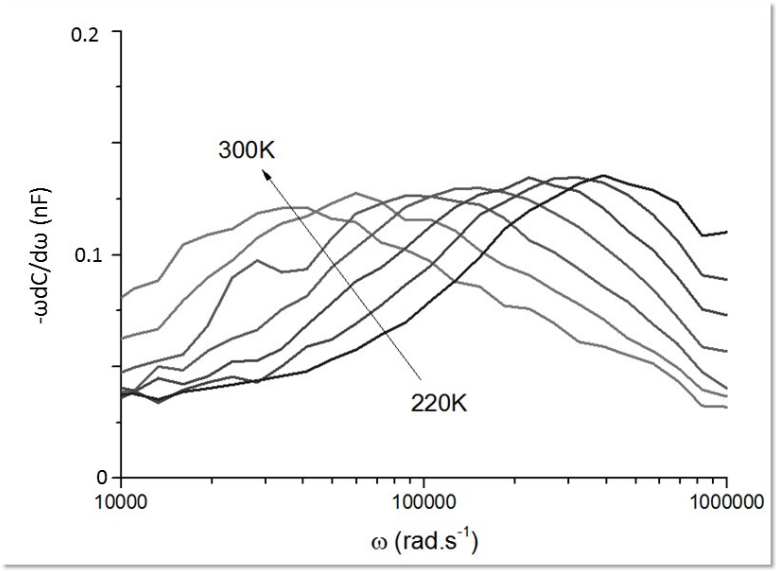


FIGURE 4.18 – Dérivée de la capacité de l'échantillon CZTSSe3

La figure 4.19 représente les diagrammes d'Arrhenius obtenus grâce à l'équation 4.26 des échantillons de CZTSSe qui ont été mesurés. Les énergies d'activation extraites des différents échantillons mesurés sont reportées sur le tableau 4.7. Elles varient de 91 meV à 262 meV.

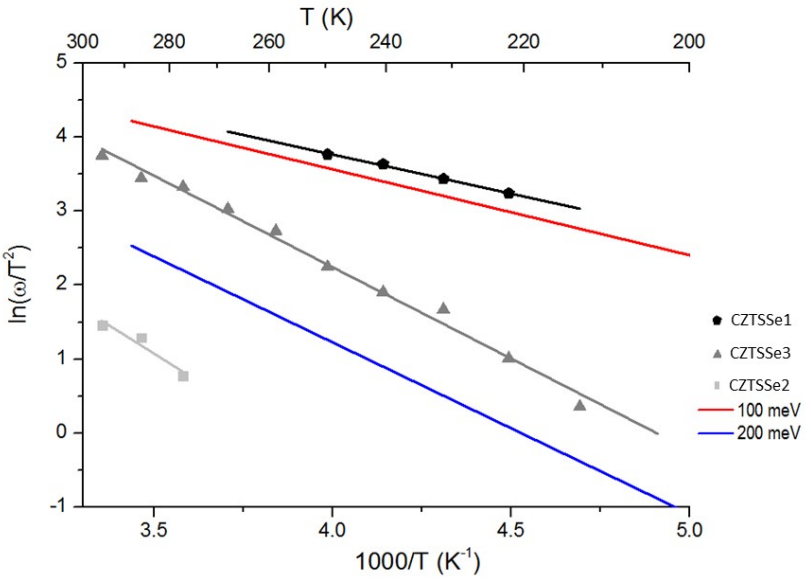


FIGURE 4.19 – Diagramme d'Arrhénius des échantillons de CZTSSe1, CZTSSe2 et CZTSSe3. Les droites représentées en rouge et en bleu sont des droites dont la pente est proportionnelle à une énergie d'activation respectivement de 100 meV et de 200 meV. Ce sont des repères visuels pour jauger les pentes des segments constitués par les points expérimentaux.

	CZTSSe1	CZTSSe2	CZTSSe3
η (%)	6,6	4,1	5,3
E_a (meV)	91	213	262

TABLE 4.7 – Energie d'activation mesurée dans les échantillons de CZTSSe1, CZTSSe2 et CZTSSe3

Kask et al. [66] obtiennent une valeur d'énergie d'activation identique à celle de CZTSSe1 pour leur échantillon qui est de 87 meV. Pour les autres échantillons, les valeurs de E_a dépassent 200 meV. Luo et al. [75] déterminent des valeurs d'E_a similaires, 220 meV et 270 meV en fonction du taux de Cu/Sn. Dans la littérature, les études effectuées s'appuient beaucoup sur les travaux de Chen *et al* [9] et attribuent cette énergie d'activation aux antisites de Cu_{Zn}. Les calculs théoriques prédisent que ce défaut aurait une énergie comprise entre 120 meV et 180 meV. Ces valeurs d'énergie sont cohérentes avec les valeurs mesurées expérimentalement dans cette étude. Au vu des résultats expérimentaux, il convient d'être prudent sur la présence d'un niveau profond dans le CZTSSe et plus encore sur son identification.

4.2.3 Caractéristique densité de courant-tension

Les mesures J(V) sont réalisées avec un source-mètre Keithley 2410 et sous obscurité. La tension est balayée de -0,2 V jusqu'à 1,2 V. La partie négative de la tension correspond au fonctionnement de la

diode en régime inverse et la partie positive de la tension correspond au régime direct (contacts inversés). Les mesures sont réalisées en température.

Résultats expérimentaux sur le CIGS

La figure 4.20 représente la caractéristique J(V) en température d'un échantillon à base de CIGS. Les caractéristiques de la cellule photovoltaïque issue de l'échantillon de CIGS sont présentées dans le tableau 4.3. Les mesures de courant sont effectuées tous les 10 K de 150 K à 300 K. Pour toutes les

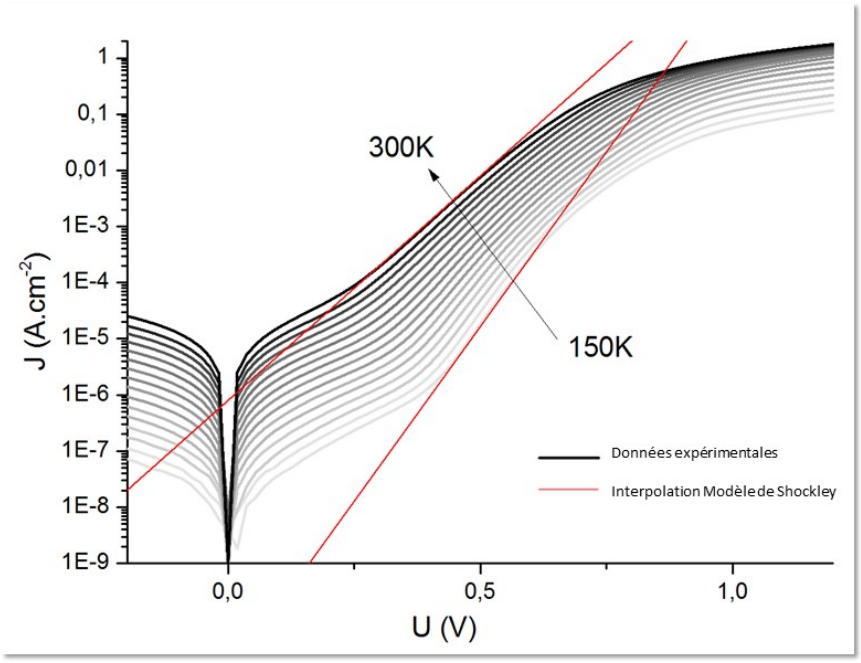
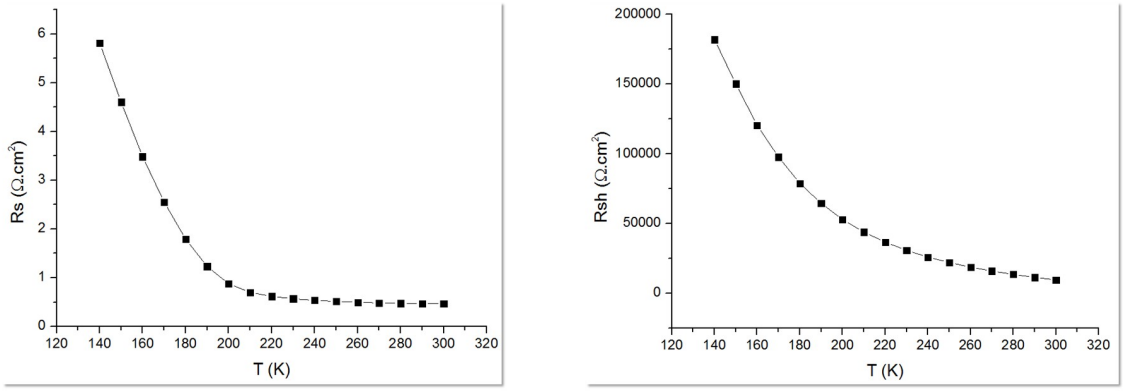


FIGURE 4.20 – Caractéristiques J(V) en température d'un échantillon de CIGS. Les droites représentent l'équation de diode idéale, c'est à dire sans les résistances parasites, à 300 K et à 150 K. Elles indiquent les portions des courbes J(V) qui suivent le comportement de la diode idéale.

températures mesurées, la caractéristique J(V) peut être décomposée en trois parties : une partie à basse tension dominée par la résistance de fuite - une partie à haute tension dominée par la résistance série - une partie à tension intermédiaire dominée par le courant de diode. Cette dernière est facilement modélisée par une variation exponentielle correspondant à l'expression du courant de diode idéale. Les valeurs de J_0 et de A sont extraites pour 150 K et 300 K. A 150 K, $J_0 = 1{,}1.10^{-11}$ A.cm^{-2} et A = 2,7. A 300 K, $J_0 = 7{,}07.10^{-7}$ A.cm^{-2} et A = 2,1 (cf tableau 4.3).

Les interpolations linéaires des courbes autour de 0 V et aux grandes valeurs de tension (autour de 1 V) permettent de déterminer respectivement les valeurs de R_{Sh} et de R_S qui sont représentées en fonction de la température sur la figure 4.21. La résistance série augmente légèrement lorsque la température décroît, elle vaut 1,4 Ω.cm^2 à 300 K et vaut 3,6 Ω.cm^2 à 150 K. R_{Sh} augmente significativement et passe de 2781 Ω.cm^2 à plus de 2.10^6 Ω.cm^2. Le comportement en température de R_{Sh} et de R_S ainsi que leurs valeurs



(a) R_S (b) R_{Sh}

FIGURE 4.21 – Résistance série R_S et résistance de fuite R_{Sh} de l'échantillon de CIGS en fonction de la température

sont similaires aux données de la littérature [76].

Résultats expérimentaux sur le CZTSSe

Les mesures J(V) en température sont réalisées sur les échantillons CZTSSe1 et CZTSSe2 dont les caractéristiques à 300 K sont affichées dans le tableau 4.5. L'échantillon CZTSSe3 n'a pas pu être caractérisé par des mesures J(V). Les échantillons mesurés ont un rendement compris entre 4% et 7%. Les valeurs extraites des caractéristiques J(V) sont du même ordre de grandeur pour les deux cellules. Seules les mesures J(V) en température de CZTSSe1 sont présentées sur la figure 4.22 car entre les deux échantillons les allures des courbes sont similaires.

A 300 K, l'allure des courbes J(V) est similaire à celle qui est obtenue avec le CIGS sur la figure 4.20. Les trois parties caractéristiques d'une mesure J(V) sont présentes. J_0 est de l'ordre de 10^{-5} A.cm^{-2} alors que pour le CIGS, il est de l'ordre de 10^{-7} A.cm^{-2}.

Cependant, la différence majeure entre les deux matériaux réside dans leur comportement en température. Pour toutes les températures inférieures à 200 K, il n'est plus possible de distinguer les trois parties distinctes. Les valeurs de R_{Sh} et de R_S en fonction de la température sont extraites et sont reportées sur la figure 4.23. R_{Sh} semble avoir le même comportement que pour le CIGS. Il y a une augmentation d'environ trois ordres de grandeur lorsque la température diminue. Concernant R_S, une augmentation significative de trois ordres de grandeur est observée ce qui n'était pas le cas avec le CIGS.

Ce comportement des caractéristiques J(V) en température est en accord avec ce qui est reporté dans la littérature [42, 53, 54, 77–79]. Il existe plusieurs hypothèses à l'origine de l'augmentation de la R_S. La plus reprise dans la littérature attribue l'augmentation de la résistance série à une barrière de potentiel [42, 53, 79]. Dans les cas envisagés, l'augmentation de la résistance série est modélisée par une activation thermique :

$$R_S = R_0 exp(\frac{\Phi_B}{kT}) \tag{4.27}$$

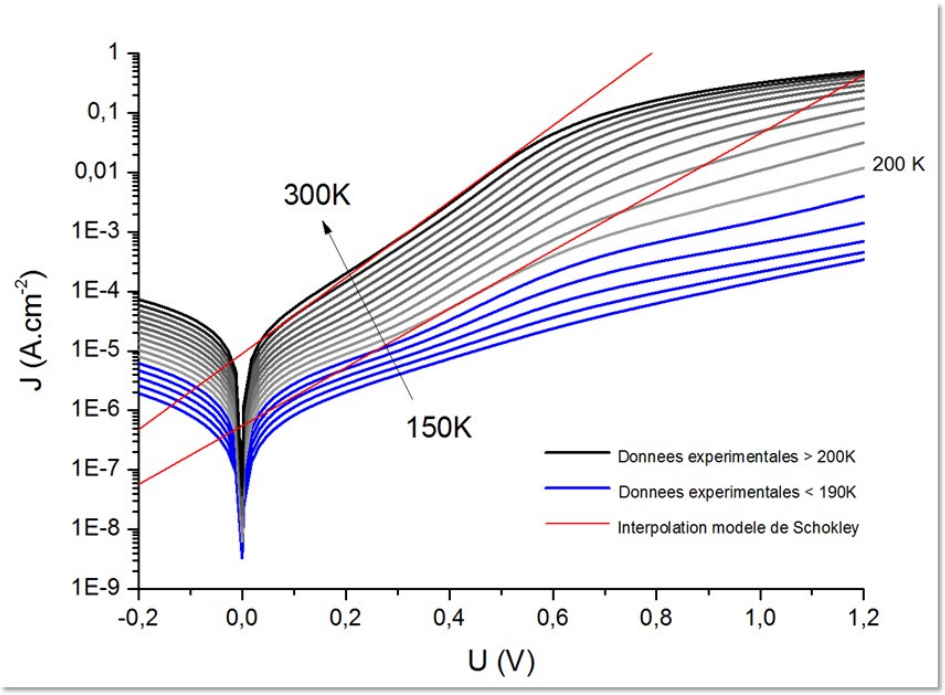
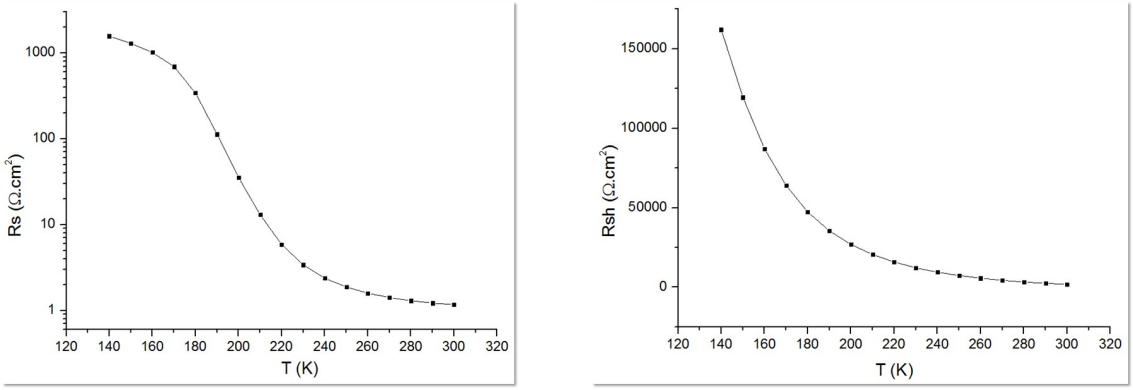


FIGURE 4.22 – Caractéristiques J(V) en température de l'échantillon CZTSSe1



(a) R_S (b) R_{Sh}

FIGURE 4.23 – Résistance série R_S et résistance de fuite R_{Sh} de CZTSSe1 en fonction de la température

où R_0 est un paramètre très peu dépendant de la température [77] et Φ_B est l'énergie d'activation de R_S. Un diagramme d'Arrhenius de $\ln(R_S)$ en fonction de $1/T$ donne une droite de pente proportionnelle à l'énergie d'activation Φ_B. Le diagramme d'Arrhenius de R_S de la cellule photovoltaïque CZTSSe1 est représenté sur la figure 4.24. Il ne représente pas une droite contrairement à ce qu'obtiennent Brammertz *et al.* [42,79]. Ils mesurent une énergie d'activation de R_S de 78 meV pour du CZTSSe et de 79 meV pour du CZTSe. L'échantillon CZTSSe2 a la même allure de courbe que CZTSSe1. Une activation thermique

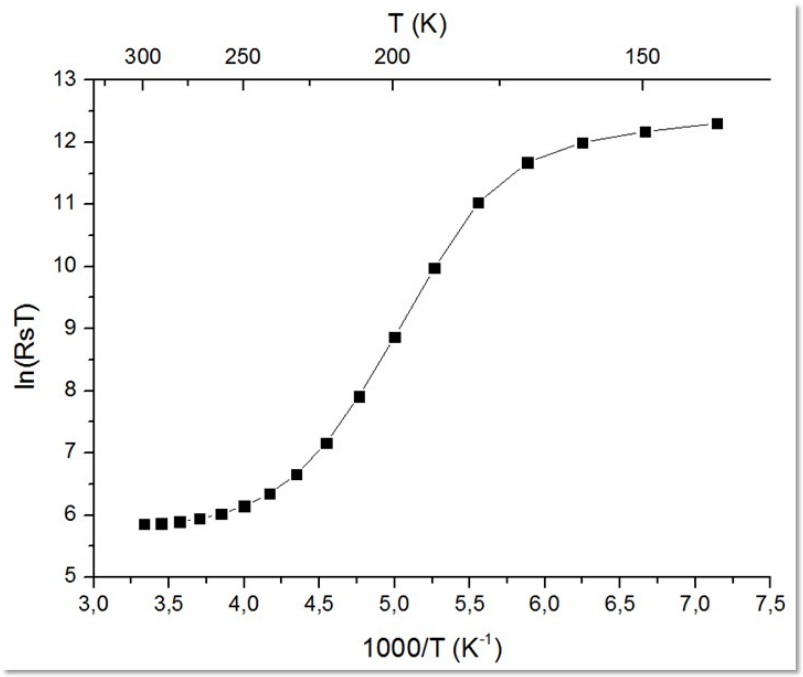


FIGURE 4.24 – Diagramme d'Arrhenius de R_S de CZTSSe1

caractéristique de l'équation 4.27 ne peut être établie dans notre cas.

L'augmentation significative de la R_S du CZTSSe est un phénomène largement observé dans la littérature. Cependant, son origine est encore mal connue. La présence d'une barrière de potentiel donnant lieu à une activation thermique de la résistance ne peut être montrée dans cette étude. Il existe d'autres explications de l'origine de cette augmentation et notamment une de ces hypothèses attribue l'augmentation au transport dans le matériau lui-même [54]. Ce qui est certain, c'est que lorsque R_S devient élevée à basse température, le modèle de la diode idéale de Shockley avec l'influence des résistances parasites ne permet plus d'expliquer le comportement du courant de la cellule photovoltaïque.

4.3 Conclusion

Dans le cadre de l'étude de l'échantillon témoin à base de CIGS, des mesures de caractérisations électriques sont réalisées : C(V), J(V), mesure d'admittance $G(\omega)/\omega$ et $C(\omega)$. L'interprétation des mesures C(V) montrent que la densité de porteurs de charge du CIGS diminue et que la longueur de la ZCE augmente lorsque la température décroît. Cela peut être expliqué par le fait que les défauts dopants sont moins ionisés à basse température et que le dopage diminue. Ensuite, les mesures d'admittance sont caractéristiques de la présence d'un défaut profond de par l'observation d'un pic sur les mesures de $G(\omega)/\omega$ et d'une marche de capacité sur les mesures $C(\omega)$ qui se déplacent en température et en fréquence. Les mesures expérimentales sont cohérentes avec les mesures de la littérature sur la présence du défaut profond appelé N1. De plus, le comportement du courant observé avec les mesures J(V) est expliqué par le

modèle standard de la diode sur l'intégralité de la gamme de température sondée.

Les mêmes mesures réalisées sur le CZTSSe ne peuvent être exploitées de la même manière. L'interprétation des mesures C(V) n'est pas cohérente avec une variation de concentration des porteurs de charge. Les mesures d'admittance sont aussi difficiles à interpréter car l'analyse des mesures $C(\omega)$ met en évidence un point d'inflexion entre les valeurs de capacité à haute et basse fréquence mais le signal de capacité obtenu ne représente pas une marche. La capacité n'est pas constante à haute et à basse fréquence même si la présence d'un point d'inflexion suggère la présence d'un défaut profond. Cependant, aucun pic comparable aux mesures sur le CIGS n'apparaît sur les mesures $G(\omega)/\omega$ du CZTSSe. Concernant les caractéristiques densité de courant-tension, les mesures J(V) sont comparables à celles du CIGS sur la gamme de températures entre 300 K et 200 K. En dessous, le comportement du courant ne peut plus être décrit par le modèle standard de la diode. La différence principale relevée par rapport au CIGS est l'augmentation significative de la résistance série de plusieurs ordres de grandeur lorsque la température passe de 300 K à 150 K.

Les mesures d'admittance et de courant effectuées sur le CZTSSe ne peuvent pas être expliquées par le même modèle que le CIGS. Afin d'améliorer la compréhension de ces phénomènes, l'admittance du CZTSSe est modélisée à partir des équations de base des semi-conducteurs. Les interprétations des mesures faites dans ce chapitre prennent en compte uniquement la contribution d'un défaut profond. Le but de ce calcul est d'identifier les écarts à cette interprétation et de déterminer de nouvelles contributions aux mesures expérimentales en plus de celle du défaut profond.

Chapitre 5

Calcul de l'admittance

Ce chapitre est consacré au calcul de l'admittance des cellules photovoltaïques développées au laboratoire en repartant des équations de base des semi-conducteurs. L'objectif est de détailler le calcul pour introduire différentes contributions à l'admittance. Dans un premier temps, la structure d'étude est exposée ainsi que les équations classiques décrivant les densités de porteurs de charge des semi-conducteurs. Une fois que l'expression de l'admittance est obtenue, la capacité et la conductance sont calculées et sont comparées aux mesures expérimentales afin d'identifier les différences. Dans le chapitre suivant, des contributions supplémentaires à l'admittance sont ajoutées afin d'ajuster au mieux les courbes calculées et mesurées.

5.1 Les bases du calcul

Pour effectuer le calcul de l'admittance de la jonction p-n des cellules élaborées au laboratoire, il faut établir les données d'entrée qui sont les suivantes. La structure modélisée est une jonction n^+-p. En pratique, la couche tampon de la jonction est constituée de CdS de type n et mesure 50 nm. Son épaisseur étant très faible devant celle de l'absorbeur, la couche tampon est négligée par rapport à la couche absorbeur. La couche en contact avant de la cellule en ZnO étant fortement dopée, l'hypothèse que la ZCE ne s'étend pas dans cette couche est faite. Compte tenu que nous cherchons à rendre compte d'effets volumiques essentiellement liés au matériau CZTSSe, nous ne prenons pas en compte l'hétérojonction CdS/CZTSSe, ni les phénomènes liés à cette interface. La structure d'étude se réduit à une jonction n^+-p à base de CZTSSe. Le matériau CZTSSe est caractérisé par sa permittivité ε_a, son énergie de bande interdite Eg et les masses effectives des électrons et des trous m_n^* et m_p^* (figure 5.1).

Plusieurs défauts profonds caractérisés par leur concentration N_t, leur énergie d'activation E_a, leur section efficace de capture σ_t, leur type (accepteur, donneur) et leur degré de dégénérescence g_t sont considérés. Du côté n^+, un seul défaut donneur superficiel est considéré.

La variation en température de l'énergie de bande interdite est prise en compte avec une décroissance de l'ordre de 0,1 meV par degré. L'ordre de grandeur de cette décroissance est confirmé par Choi *et al.* [80] qui déterminent expérimentalement une décroissance de la largeur de bande interdite de l'ordre de 0,15 eV entre 300 K et 150 K. La variation des masses effectives en température n'est pas prise en compte.

Les densités de porteurs de charge libres s'écrivent respectivement dans la bande de valence et dans

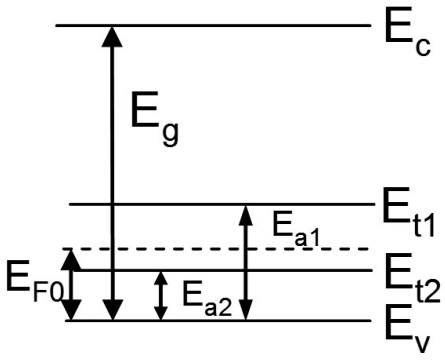


FIGURE 5.1 – Diagramme de bande de l'absorbeur en présence de deux défauts profonds.

la bande de conduction [60]:

$$p = \int_{-\infty}^{E_V} P(E)[1 - f(E)]dE \tag{5.1}$$

$$n = \int_{E_C}^{+\infty} N(E)f(E)dE \tag{5.2}$$

où $f(E) = \dfrac{1}{1 + exp(\dfrac{E - E_F}{kT})}$ est la fonction d'occupation de Fermi-Dirac,
$P(E) = M_V \dfrac{\sqrt{2}}{\pi} \dfrac{\sqrt{E_V - E}}{\hbar^3} m_p^{*3/2}$ est la densité d'états dans la bande de valence avec M_V le nombre de minima équivalents dans la bande de valence,
et $N(E) = M_C \dfrac{\sqrt{2}}{\pi} \dfrac{\sqrt{E - E_C}}{\hbar^3} m_n^{*3/2}$ est la densité d'états dans la bande de conduction et M_C est le nombre de minima équivalents dans la bande de conduction.

Pour le calcul, l'intégrale de Fermi-Dirac à l'ordre $\dfrac{1}{2}$ a été préférée à l'approximation de Boltzmann :
$F_{1/2}(\eta_f) = \int_0^\infty \dfrac{\sqrt{\eta} d\eta}{1 + exp(\eta - \eta_f)}$
et en posant $\eta = \dfrac{E_V - E}{kT} = -\dfrac{dE}{kT}$ dans les cas des trous, p s'écrit :

$$p = N_V \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}(\frac{E_V - E_F}{kT}) \tag{5.3}$$

Dans le cas des électrons, en posant $\eta = \dfrac{E - E_C}{kT} = \dfrac{dE}{kT}$, n s'écrit :

$$n = N_C \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}(\frac{E_F - E_C}{kT}) \tag{5.4}$$

avec N_V la densité effective d'états dans la bande de valence : $N_V = 2M_V(\dfrac{2\pi m_p^* kT}{h^2})^{3/2}$

et N_C la densité effective d'états dans la bande de conduction : $N_C = 2M_C(\dfrac{2\pi m_n^* kT}{h^2})^{3/2}$.

La population d'un défaut avec un niveau d'énergie E_T est décrite par la statistique de Fermi-Dirac :

$$f(E_T) = \frac{1}{1 + g_t \times \exp(\frac{q(E_T - E_F)}{kT})} \tag{5.5}$$

N_T est la concentration totale de défauts. Le nombre de défauts remplis n_T s'écrit donc en fonction de la statistique de Fermi-Dirac : n_T=N_T×f. :

	Vide	Rempli
Défaut donneur	n^+_{Td}=N_{Td}(1-f)	n^0_{Td}=N_{Td}f
Défaut accepteur	n^0_{Ta}=N_{Ta}(1-f)	n^-_{Ta}=N_{Ta}f

Les indices ± et 0 correspondent respectivement aux états ionisés et neutres des défauts. A l'équilibre thermodynamique, l'équation d'électro-neutralité s'écrit en fonction des densités des défauts :

$$n + \sum n^-_{Ta} = p + \sum n^+_{Td} \tag{5.6}$$

De même, à l'équilibre thermo-dynamique, les densités de charges s'écrivent en ré-écrivant les équations 5.3 et 5.4:

$$p_0 = N_V \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}(\frac{q(E_V - E_{f_0})}{kT}) \tag{5.7}$$

$$n_0 = N_C \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}(\frac{q(E_{f_0} - E_V - E_{ga})}{kT}) \tag{5.8}$$

Après la mise en contact de l'absorbeur et de la couche tampon, la jonction n^+-p se crée. Le diagramme de bande correspondant est représenté sur l'image 5.2. Les niveaux de Fermi s'alignent et il y a courbure des bandes dans l'absorbeur. Le potentiel ψ(x) et la densité volumique de charge ρ(x) sont obtenus par la résolution de l'équation de Poisson :

$$\frac{d^2\psi}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon} = -q\frac{p(x) + \sum n^+_{Td}(x) - n(x) - \sum n^-_{Ta}(x)}{\varepsilon} \tag{5.9}$$

Connaissant le potentiel ψ(x), p(x) et n(x) sont donnés par la statistique de Fermi-Dirac en chaque point x :

$$p(x) = N_V \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}(\frac{q(E_{Vn0} - E_f(x) - q\psi(x))}{kT}) \tag{5.10}$$

et

$$n(x) = N_C \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}(\frac{q(E_f(x) - E_{ga}(x) + q\psi(x) - E_{vn0})}{kT}) \tag{5.11}$$

Capacité en régime continu

Usuellement, la capacité d'une jonction p-n est modélisée par la capacité d'un condensateur plan $C = \frac{\varepsilon}{W}$ où les armatures sont distantes de W, la largeur de zone désertée. Plus rigoureusement, la capacité en régime continu est définie à partir du théorème de Gauss donnant la relation entre le champ électrique $\overrightarrow{E}$ aux bornes du condensateur et la densité surfacique de charge σ accumulée sur chaque

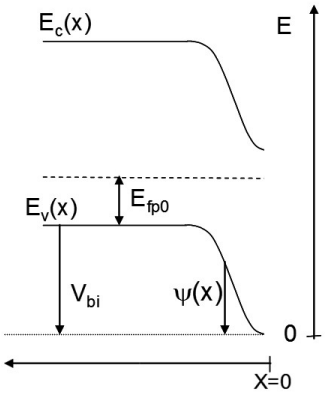


FIGURE 5.2 – Diagramme de bande de la jonction lors de la mise en contact des parties n et p

électrode:

$$\Delta V = V1 - V2 = \int_0^d \overrightarrow{E}.dx = \frac{\sigma}{\varepsilon}d \tag{5.12}$$

avec d la distance entre les électrodes. La capacité peut être déduite :

$$C = \frac{\varepsilon}{d} = \frac{\sigma}{\Delta V} = \frac{\varepsilon E}{\Delta V} \tag{5.13}$$

5.2 Calcul de l'admittance en régime alternatif

Les équations qui régissent les densités de porteurs de charge et le potentiel dans la jonction p-n sont connus à l'équilibre. Par contre, le potentiel appliqué sur la jonction pour les mesures est alternatif, il faut donc déterminer les équations lorsque ce potentiel est appliqué sur la jonction, afin de déterminer une expression *ac* de l'admittance.

Pour réaliser les mesures de caractérisations électriques, le potentiel appliqué aux bornes de la cellule est de la forme suivante :

$$V(t) = V_{dc} + V_0 \times exp(j\omega t) = V_{dc} + \delta V(t) \tag{5.14}$$

où la notation δ représente une faible variation appelée variation petit signal. Le potentiel appliqué comprend une composante *dc* (courant continu) et une composante *ac* (courant alternatif). Les densités de porteurs de charge, ainsi que le potentiel ψ qui s'établit dans la jonction et la fonction d'occupation f sont, de fait soumis aux même composantes continues et alternatives. Elles s'écrivent en fonction de ce petit signal :

$$\psi(x,t) = \psi_0(x) + \delta\psi(x,t) \qquad \text{avec} \qquad \delta\psi(x,t) = \delta\psi_0(x) \times exp(j\omega t) \tag{5.15}$$

$$p(x,t) = p_0(x) + \delta p(x,t) \qquad \text{avec} \qquad \delta p(x,t) = \delta p_0(x) \times exp(j\omega t) \tag{5.16}$$

$$n(x,t) = n_0(x) + \delta n(x,t) \qquad \text{avec} \qquad \delta n(x,t) = \delta n_0(x) \times exp(j\omega t) \tag{5.17}$$

$$f(x,t) = f_0(x) + \delta f(x,t) \qquad \text{avec} \qquad \delta f(x,t) = \delta f_0(x) \times exp(j\omega t) \tag{5.18}$$

Les termes constants qui portent l'indice 0 sont les composants *dc* et les termes qui varient en fonction du temps avec δ sont les composants *ac*.

La variation petit signal représente le déphasage du temps de réponse des charges par rapport au signal. Cette variation introduit un terme réel au signal d'admittance pouvant s'écrire sous la forme d'une capacité complexe [81] :

$$\frac{Y}{j\omega} = \tilde{C}(t) = \frac{\delta\tilde{\sigma}(t)}{\delta\tilde{\psi}(t)} \tag{5.19}$$

Dans un premier temps, il faut calculer $\delta\psi$. Pour cela, il faut réécrire l'équation de Poisson et déterminer la répartition des charges en fonction du petit signal. Les variations de densité de défauts petit signal s'écrivent en fonction du déphasage δf :

$$n^+_{td}(x,t) = n^+_{td0}(x) + \delta n^+_{td}(x,t) = n^+_{td0}(x) - N_{td}\delta f(x,t) \qquad \text{avec} \qquad \delta n^+_{td}(x,t) = -N_{td}\delta f(x,t) \tag{5.20}$$

$$n^-_{ta}(x,t) = n^-_{ta0}(x) + \delta n^-_{ta}(x,t) = n^-_{ta0}(x) + N_{ta}\delta f(x,t) \qquad \text{avec} \qquad \delta n^-_{ta}(x,t) = N_{ta}\delta f(x,t) \tag{5.21}$$

L'équation d'électro-neutralité des charges peut être réécrite en fonction de la variation petit signal en introduisant les expressions des équations 5.15, 5.16, 5.17, 5.18 et les équations 5.20 et 5.21 dans l'équation initiale d'électro-neutralité 5.6 :

$$\delta n(x,t) + \sum n^-_{Ta}(x,t) = \delta p(x,t) + \sum \delta n^+_{Td}(x,t) \tag{5.22}$$

Les calculs s'effectuent sur une distance comprise dans le CZTSSe entre x et x_{bulk}. La coordonnée x_{bulk} correspond au contact arrière entre le molybdène et le CZTSSe. La coordonnée x correspond à une position quelconque de la ZCE avec pour limite l'hétérointerface. En reprenant l'expression de l'équation d'électo-neutralité 5.22, la charge volumique totale petit signal accumulée entre x et x_{bulk} s'écrit :

$$\delta Q_T(x) = \int_{x_{bulk}}^{x} \delta\rho(x)dx = q\int_{x_{bulk}}^{x} (\delta p(x) + \sum \delta n^+_{Td}(x) - \delta n(x) - \sum \delta n^-_{Ta}(x))dx \tag{5.23}$$

L'équation de Poisson petit signal s'écrit alors :

$$\frac{d^2\delta\psi}{dx} = -\frac{\delta\rho(x)}{\varepsilon} = -q\frac{\delta p(x) + \sum \delta n^+_{Td}(x) - \delta n(x) - \sum \delta n^-_{Ta}(x)}{\varepsilon} \tag{5.24}$$

Les variations petit signal des expressions des densités de porteurs de charge p et n sont connues. En revanche il faut calculer les expressions de δn^+_{Td} et δn^-_{Ta}. Comme les densités de défauts accepteurs et donneurs sont connues (N_{td} et N_{ta} dans les équations 5.20 et 5.21), il faut déterminer l'expression de la fonction d'occupation de Fermi-Dirac petit signal. Pour cela, il faut repartir de la statistique de remplissage des défauts en fonction du temps décrit par les équations 4.13, 4.14, 4.15 et 4.16. L'expression du bilan détaillé des émissions et captures des porteurs de charge est donnée par l'équation 4.17. La variation petit signal du bilan détaillé peut être mise sous la forme suivante :

$$-j\omega\delta f(x) = c_p p(x)\delta f(x) + c_p f(x)\delta p(x) + e_p\delta f(x) - c_n[1-f(x)]\delta n(x) + c_n n(x)\delta f(x) + e_n\delta f(x) \tag{5.25}$$

Pour simplifier l'écriture du bilan détaillé petit signal, e_p et e_n sont exprimés en fonction de c_p et c_n à partir de la condition d'équilibre thermodynamique. Dans ce cas :

$$e_p = \frac{c_p p_0 f_0}{[1 - f_0]} \tag{5.26}$$

$$e_n = c_n n_0 \frac{1 - f_0}{f_0} \tag{5.27}$$

En remplaçant les expressions de e_p et e_n dans l'équation 5.25, l'expression suivante du déphasage δf est obtenue :

$$\delta f(x) = \frac{c_n[1 - f(x)]\delta n(x) - c_p f(x)\delta p(x)}{j\omega + c_p p(x) + c_n n(x) + e_p + e_n} = \tau \times \frac{\Big(c_n[1 - f(x)]\delta n(x) - c_p f(x)\delta p(x)\Big)}{\Big(1 + j\omega\tau\Big)} \tag{5.28}$$

avec :

$$\frac{1}{\tau} = c_p p(x) + c_n n(x) + e_p + e_n = c_p\Big[p(x) + \frac{p_0 f_0}{1 - f_0}\Big] + c_n\Big[n(x) + n_0 \frac{1 - f_0}{f_0}\Big] \tag{5.29}$$

Le déphasage δf est différent pour chaque défaut. Il peut être écrit pour chaque niveau :

$$\delta f_t(x) = \tau_t \times \frac{\Big(c_n[1 - f_t(x)]\delta n(x) - c_p f_t(x)\delta p(x)\Big)\Big(1 - j\omega\tau_t\Big)}{\Big(1 + j\omega^2\tau_t^2\Big)} \tag{5.30}$$

Tous les termes de l'équation de Poisson petit signal 5.24 sont connus. Sa résolution est décrite en annexe A. Le principe de résolution consiste à réaliser une double intégration successive en séparant les parties réelle et imaginaire de ψ. L'expression de la capacité complexe $\tilde{C}$ est déterminée. Pour comparer le modèle aux mesures expérimentales, il convient d'identifier la capacité mesurée à la partie réelle de $\tilde{C}$ et la conductance à la partie imaginaire de $\tilde{C}$:

$$Y = j\omega\tilde{C} = j\omega[\Re[C] + j\Im[C]] = -\omega\Im[C] + j\omega\Re[C] = G + j\omega C \tag{5.31}$$

Le calcul est décrit dans l'annexe B et donne les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} &C_{mesure} = \Re[\tilde{C}(x)] \\ &= \frac{[\delta Q_{treel}(x) + \varepsilon\delta\xi_{reel}(x_{bulk,\omega})][\delta\psi(x) - \delta\psi(x_{bulk})]_{reel} + [\delta Q_{tim}(x) + \varepsilon\delta\xi_{im}(x_{bulk,\omega})][\delta\psi(x) - \delta\psi(x_{bulk})]_{im}}{[\delta\psi(x) - \delta\psi(x_{bulk})]^2_{reel} + [\delta\psi(x) - \delta\psi(x_{bulk})]^2_{im}} \end{aligned} \tag{5.32}$$

$$\begin{aligned} &G_{mesure} = -\omega\Im[\tilde{C}(x)] \\ &= \frac{-[\delta Q_{treel}(x) + \varepsilon\delta\xi_{reel}(x_{bulk,\omega})][\delta\psi(x) - \delta\psi(x_{bulk})]_{im} + [\delta Q_{tim}(x) + \varepsilon\delta\xi_{im}(x_{bulk,\omega})][\delta\psi(x) - \delta\psi(x_{bulk})]_{reel}}{[\delta\psi(x) - \delta\psi(x_{bulk})]^2_{reel} + [\delta\psi(x) - \delta\psi(x_{bulk})]^2_{im}} \end{aligned} \tag{5.33}$$

5.3 Comparaison aux mesures expérimentales

5.3.1 La capacité

La figure 5.3 représente la superposition des mesures expérimentales de CZTSSe3 et des courbes obtenues avec le calcul développé. Les mesures expérimentales ont été réalisées sur une gamme de température allant de 140 K jusqu'à 300 K. Trois courbes de capacité ont été interpolées à 160 K, 230 K et 300 K. Les paramètres utilisés pour ajuster les courbes sont les suivants :

— L'épaisseur de CZTSSe : 1,3 μm

— L'énergie d'activation du défaut : E_a=0,28 eV

— La densité de défauts : N_t=3.10^{15}cm^{-3}

— la section efficace de capture : σ_p=10^{-16}cm^2

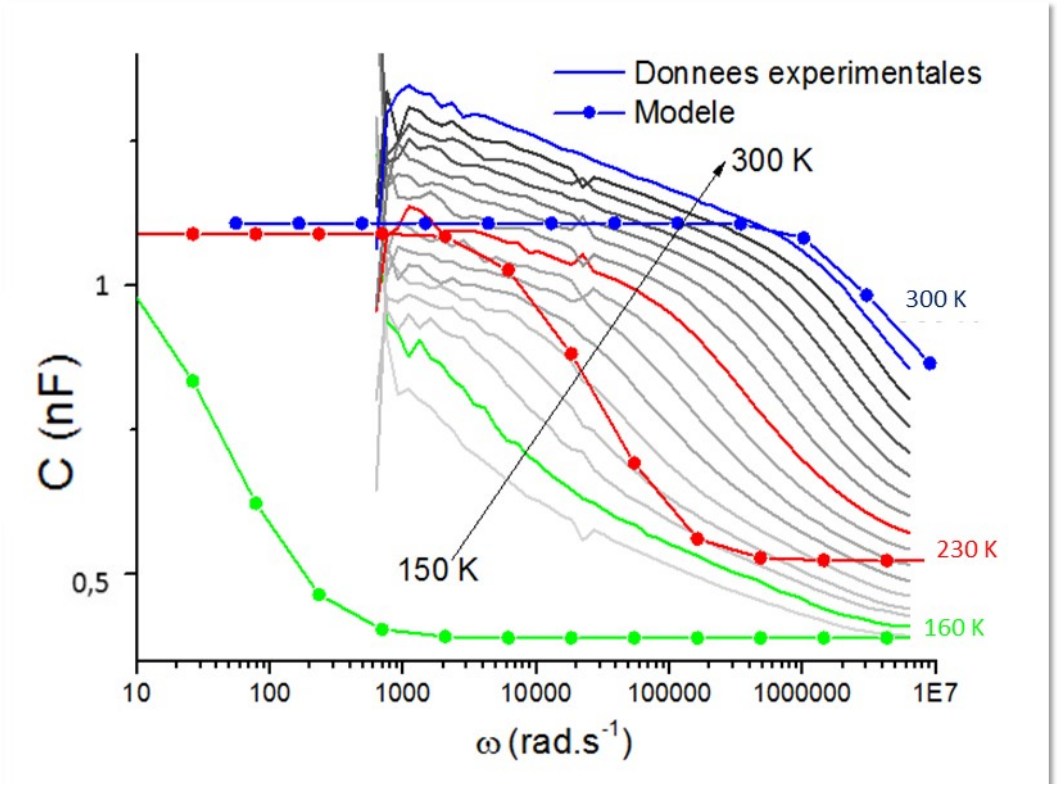


FIGURE 5.3 – Mesures expérimentales de la capacité superposées à la capacité calculée.

Il est difficile de comparer les courbes à 300 K et 160 K car elles sortent de l'intervalle de fréquence balayé. Par contre, les courbes à la température de 230 K présentent toutes deux une marche de capacité de même amplitude bien que la variation en fréquence de la marche ne soit pas très bien reproduite.

De plus, à haute fréquence, la valeur de capacité atteint sa valeur limite basse. Un calcul rapide permet de vérifier que celle-ci correspond à la capacité géométrique de l'échantillon : $\frac{C}{S}=\frac{\varepsilon_r\varepsilon_0}{d}$ avec d l'épaisseur de CZTSSe, S la surface de la cellule et en prenant ε_r=8,2 pour le CZTSSe. Ceci montre qu'à basse température, le CZTSSe est complètement déplété.

Néanmoins, il reste certains aspects des mesures expérimentales qui ne sont pas expliqués par le calcul développé dans cette partie, notamment les pentes des courbes au niveau des points d'inflexion des marches. Les courbes expérimentales présentent un effet de "stretching", d'étirement de la marche de capacité avec la fréquence beaucoup plus important que ne le prévoit la théorie classique de réponse d'un défaut, considérée ici.

Le dernier aspect non expliqué par le calcul réside dans le comportement des courbes à basse fréquence. Dans le cas où seule la contribution à la capacité est celle des défauts, la capacité doit être constante à basse fréquence, lorsque le défaut peut totalement répondre à la modulation du signal. Expérimentalement, les mesures montrent une augmentation de la capacité, certes réduite par rapport au passage de la marche mais continue à mesure que la fréquence diminue et sans l'effet de saturation attendu. Ceci indique que d'autres contributions que celles des défauts doivent être prises en considération.

5.3.2 La conductance

Les mesures de conductance ont été interpolées en utilisant les mêmes paramètres que pour la capacité. La figure 5.4 représente la superposition des mesures expérimentales de conductance du CZTSSe3 et des courbes obtenues par calcul.

La première différence notable entre les mesures expérimentales et le calcul est la conductance à basse

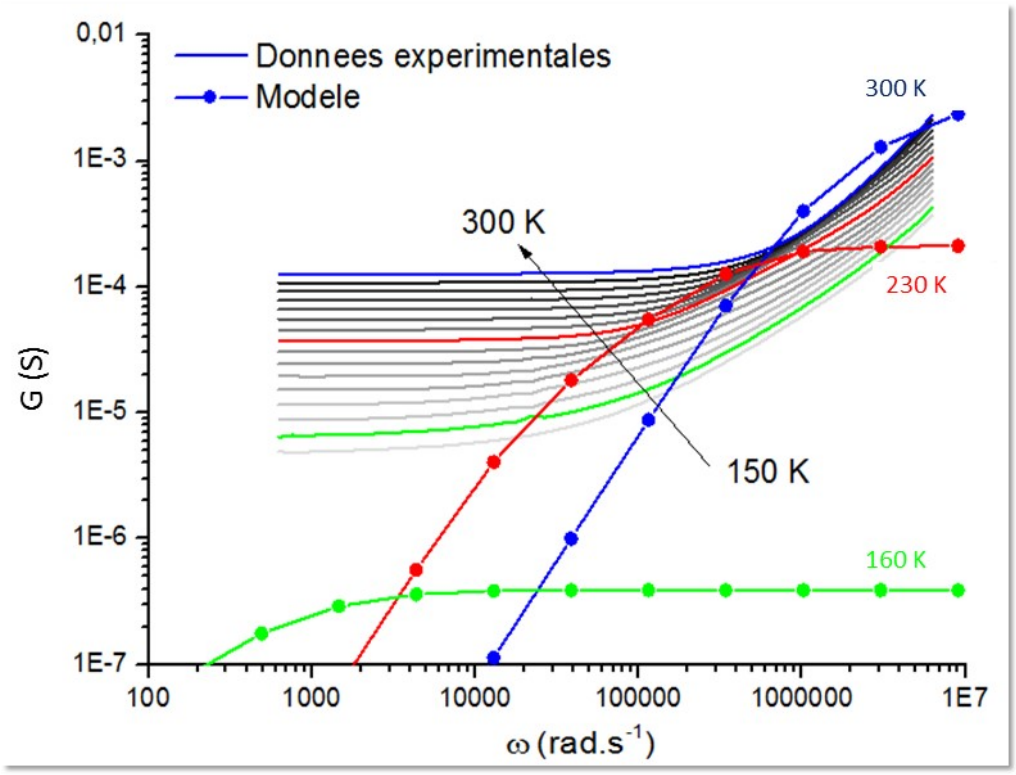


FIGURE 5.4 – Mesures expérimentales de la conductance superposées à la conductance calculée.

fréquence. La conductance mesurée est constante tandis que la conductance calculée est croissante. A

haute fréquence, il est observable visuellement qu'elles n'ont pas la même pente et de fait ne se superposent pas. Seul le coude observé à 230 K autour de $\omega \simeq 3.10^5$ rad.s^{-1} semble coïncider avec la légère rupture de monotonie soulignée précédemment (figure 5.4).

Comme pour les mesures de capacité, le modèle développé ne permet pas d'expliquer les mesures de conductance en intégralité et demande à être complété.

5.3.3 Mesure de résistance

Le calcul développé permet également de calculer une résistance dans le CZTSSe. Elle s'établit dans le volume du CZTSSe entre x et x_{bulk}. Gunawan *et al.* [54] mesurent une résistance issue de mesures d'admittance d'un échantillon de CZTSSe. En comparant, ces valeurs de résistance avec les valeurs extraites des mesures J(V), ils concluent qu'elles sont similaires. Ils attribuent donc l'origine de la résistance série à la résistance du volume du matériau. Dans cette étude, la même hypothèse est faite et la résistance obtenue à partir du calcul de l'admittance sera appelée résistance série R_S. Pour la calculer, il faut déterminer l'impédance à partir de l'expression générale de l'admittance :

$$Z = \frac{1}{Y} = \frac{1}{j\omega\tilde{C}} = \frac{1}{j\omega(\Re[\tilde{C}] - j\Im[\tilde{C}])} \tag{5.34}$$

le calcul donne l'expression de l'impédance suivante :

$$Z = \frac{-\Im[\tilde{C}]}{\omega(\Re[\tilde{C}]^2 + \Im[\tilde{C}]^2)} - j(\Re[\tilde{C}] - \frac{\omega^2\Im[\tilde{C}]}{\Re[\tilde{C}]}) \tag{5.35}$$

La résistance série du CZTSSe est donnée par :

$$R_S = \frac{-\Im[\tilde{C}]}{\omega(\Re[\tilde{C}]^2 + \Im[\tilde{C}]^2)} \tag{5.36}$$

Cette grandeur est comparée à la résistance série calculée à partir des mesures expérimentales de densité courant-tension en température sur les échantillons de CZTSSe. La figure 5.5 représente l'allure de la résistance série en fonction de la température. L'allure des courbes calculées et expérimentales est la même, la résistance série augmente lorsque la température décroît et cette augmentation est du même ordre de grandeur. Il est intéressant de noter que l'hypothèse faite dans ce calcul, d'un défaut accepteur profond unique, responsable de la génération de porteurs de charge libres, permet de rendre compte d'une forte augmentation de résistance série lorsque la température diminue, la concentration de porteurs de charge libérés par le défaut se réduisant de plus de deux ordres de grandeur entre 300 K et 160 K pour l'accepteur considéré à Ev $\simeq$ + 0,28eV.

5.3.4 Conclusion

Le modèle développé dans ce chapitre rend compte du signal de capacité due à la réponse en tension d'un défaut ponctuel. Les grandeurs calculées sont ensuite comparées aux mesures expérimentales. Elles confirment que le CZTSSe est complètement déplété à base température. Elles permettent également de reproduire la marche de capacité d'amplitude équivalente. En revanche, le calcul ne rend pas compte du

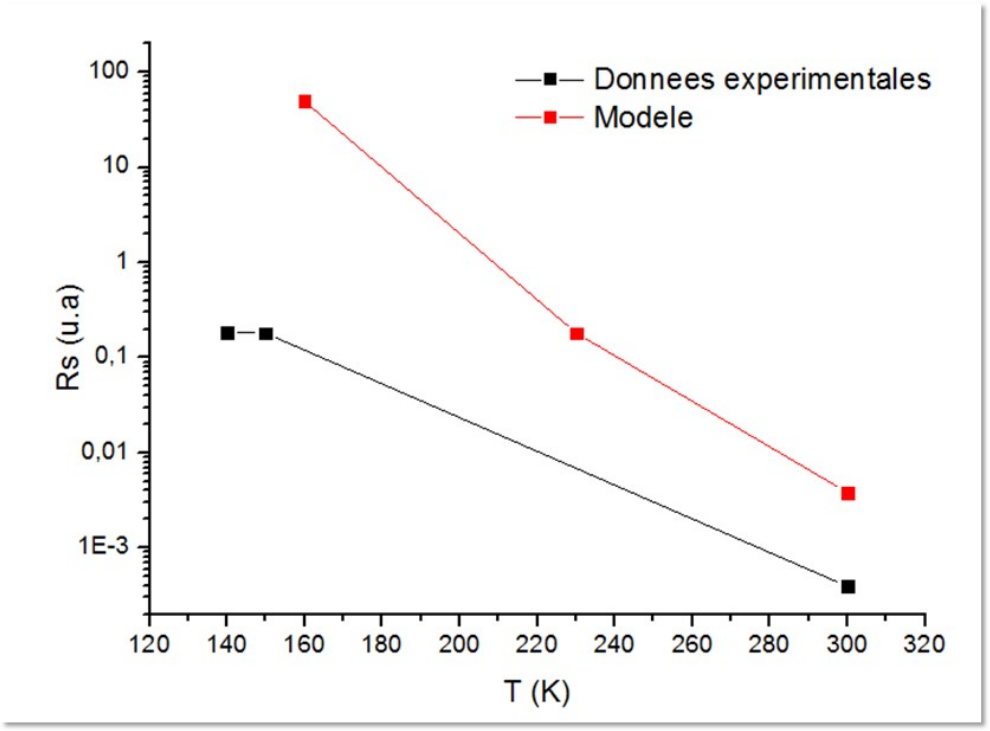


FIGURE 5.5 – Mesures expérimentales de résistance série superposées à la résistance série calculée

stretching de la marche de capacité ni de son allure à basse fréquence. De même, le calcul met en évidence que la présence d'un défaut accepteur unique augmente significativement la résistance série du CZTSSe. Cependant les valeurs de résistance atteintes par le modèle différent de plus d'un ordre de grandeur.

A l'évidence ce modèle est incomplet et des contributions supplémentaires prennant part au signal d'admittance doivent être prise en compte. Pour expliquer ces différences, une attention particulière a été portée au stretching des mesures. Une distribution particulière des défauts dans la bande interdite et notamment la présence de fluctuations de potentiel pourrait expliquer cet étalement particulier. Romero *et al.* [82] sont parmi les premiers à mettre en évidence la présence de queues de bandes dans un échantillon de CZTS pur par des mesures de luminescence. Ils observent des recombinaisons bande à bande et également entre les bandes et les queues de bandes. Par ailleurs, Gokmen *et al.* [83] montrent que la présence des queues de bandes est attribuée à la présence de fluctuations de potentiel dans le CZTSSe. Pour vérifier cette hypothèse, il faut introduire la contribution des fluctuations de potentiel dans le calcul développé.

Chapitre 6

Phénomènes de transport dans le CZTSSe

Les fluctuations de potentiel, décrites par le modèle de la percolation, sont une contribution potentielle à l'admittance. La première partie de ce chapitre est consacrée à leur description et à leur mise en évidence expérimentale. Puis, le calcul de l'admittance effectué dans le chapitre précédent est revu afin d'inclure la présence de fluctuations de potentiel dans la jonction p-n. Les courbes de capacité et de conductance ainsi modifiées sont comparées aux mesures expérimentales. La deuxième partie du chapitre est consacrée plus particulièrement au phénomène de transport par états localisés, le hopping. Après une description théorique de ce mode de transport, les mesures de conductivité sont interprétées dans l'objectif de mettre un régime de hopping en évidence à basse température. La dernière partie du chapitre traite de la réponse diélectrique du CZTSSe induite par le hopping. Le transport dans ce cas est décrit par le concept de transport d'énergie qui est détaillé et qui permet d'interpoler les mesures de conductivité expérimentales.

6.1 La percolation

Description du modèle

Initialement, la théorie de la percolation est appliquée aux liquides lorsqu'ils circulent dans un milieu avec des chemins de passages aléatoires. Dans le cas de la conduction électrique, le principe de la conduction par percolation est qu'il existe plusieurs chemins de conduction pour les charges et qu'ils ont tous des propriétés différentes [84]. Afin de comprendre le concept de percolation, il faut imaginer un milieu rempli de sites qui initialement ne sont pas reliés les uns aux autres. Le phénomène de percolation a lieu à partir du moment où les sites deviennent reliés entre eux. Une notion de première importance concernant ce mode de transport est le seuil de percolation x_c. C'est le seuil à partir duquel un chemin de conduction se crée et permet au courant de s'établir.

Pour illustrer le principe de la percolation et l'appliquer à celui de la conduction électrique, Shklovskii *et al.* [84] utilisent un modèle constitué d'un réseau de résistances qui est représenté sur la figure 6.1. Chaque point sur le réseau représente un site. Les segments représentent les connexions existantes entre

les sites. Lorsqu'il existe au moins un chemin de conduction entre les deux électrodes, il y a établissement du courant, le seuil de percolation est atteint.

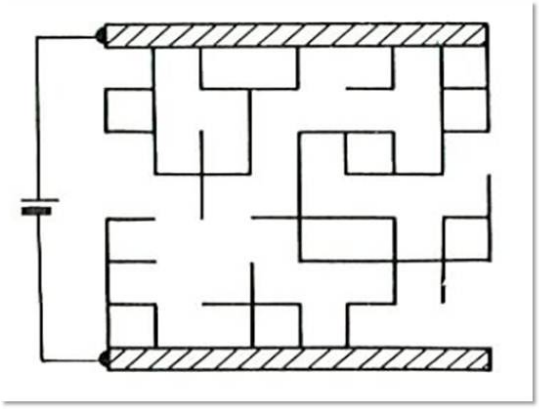


FIGURE 6.1 – Réseau de résistances pour illustrer la percolation [84]

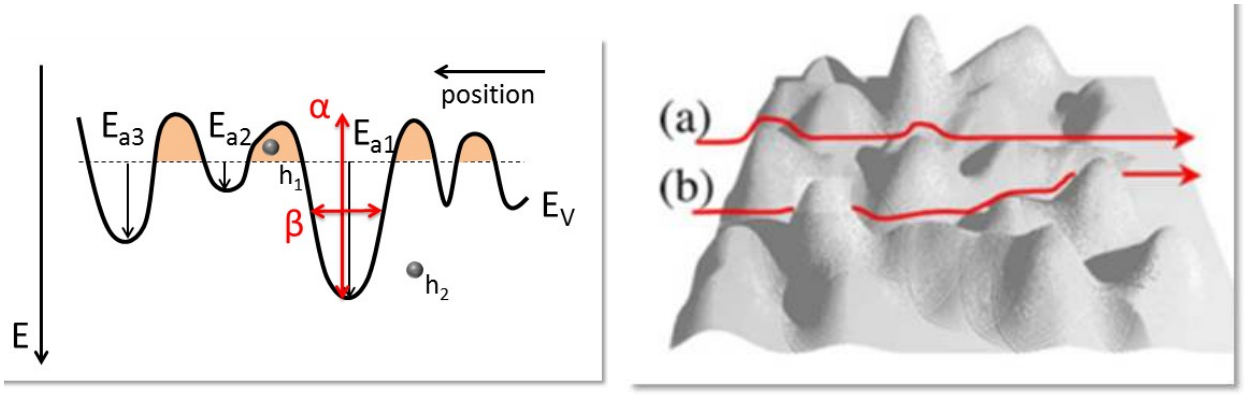
La percolation est un modèle qui peut décrire le transport de porteurs de charge par états étendus. Il a notamment été montré que le transport de porteurs de charge en présence de fluctuations de potentiel dans un matériau semi-conducteur peut être modélisé par la percolation [85–89].

6.1.1 Les fluctuations de potentiel

La structure en bande des semi-conducteurs prend son origine dans le potentiel périodique du réseau cristallin. Dans le cas de matériaux désordonnés, le potentiel périodique est perturbé, par exemple par la présence de défauts ou par une variation de composition ce qui crée des fluctuations de potentiel. Plusieurs études réalisées sur des semi-conducteurs amorphes mettent en évidence la présence de fluctuations de potentiel [85–87, 89]. Elles provoquent des fluctuations des niveaux d'énergie des bandes dans le semi-conducteur appelés queues de bandes. Les porteurs de charge contenus dans les queues de bandes sont localisés dans ces puits de potentiel. Le système décrit est représenté sur la figure 6.2. Kamiya *et al.* [85–87] adaptent le modèle de la percolation appliqué au transport de charges en présence de queues de bandes développé par Adler *et al.* [88]. Ils assimilent les queues de bandes à des puits de potentiel et font l'hypothèse que ceux-ci ont une distribution gaussienne. La conductivité est calculée en ne prenant en compte que la contribution des porteurs de charge qui sont au dessus du seuil de percolation. Ils obtiennent une expression de la conductivité qui a la forme :

$$\sigma = \sigma_0 exp(-\frac{\alpha - \frac{\beta^2}{kT}}{kT}) \tag{6.1}$$

où α est la hauteur de la barrière de potentiel et β sa largeur à mi-hauteur (figure 6.2a). Les puits de potentiel n'ont pas tous la même profondeur. Pour prendre en compte cette différence, une énergie



(a) Schéma représentatif des fluctuations d'énergie de la bande de valence et des énergies d'activation dues aux fluctuations

(b) Schéma représentatif du transport par percolation [86]

FIGURE 6.2 – Représentation schématique des queues de bandes et du transport dans le modèle de percolation [85–89]

Échantillons	σ_0 (S.cm^{-1})	α (eV)	β (eV.K^{-1})
CZTSSe1	0,05	0,26	0,054
CZTSSe2	0,5	0,3	0,057
CZTSSe3	0,01	0,013	0,026

TABLE 6.1 – Paramètres d'interpolation des équations 6.1 et 6.2

d'activation effective qui dépend de la température a été utilisée et s'écrit sous la forme :

$$E_{a,Eff} = \alpha - \frac{\beta^2}{kT} \tag{6.2}$$

De manière simplifiée, le comportement des porteurs de charge qui est décrit avec la percolation peut être expliqué avec la figure 6.2b. Le schéma représente des chemins de conduction de porteurs de charge et deux cas a) et b) sont représentés. Les pics sont les barrières de potentiel. Dans le cas de la particule (a), celle-ci possède suffisamment d'énergie pour franchir les barrières de potentiel et suit un parcours relativement direct. Dans le cas de la particule (b), celle-ci possède moins d'énergie et ne peut pas franchir les mêmes barrières de potentiel que la particule (a). Le parcours effectué par les porteurs de charge s'adapte à ces contraintes.

6.1.2 Mise en évidence expérimentale

Le modèle de la percolation a été utilisé pour ajuster les courbes expérimentales : la conductivité mesurée grâce au signal d'admittance est interpolée par l'équation 6.1. Les résultats des interpolations sont représentés sur la figure 6.3. Il apparait que ces mesures expérimentales sont plutôt bien décrites par le modèle. Un transport limité par les fluctuations de potentiel semble donc une hypothèse réaliste dans les échantillons de CZTSSe. Les valeurs des paramètres α et β caractéristiques de l'énergie d'activation effective de l'équation 6.1 sont affichées dans le tableau 6.1:

A la lecture des paramètres d'interpolation du tableau 6.1, la question de leur interprétation se

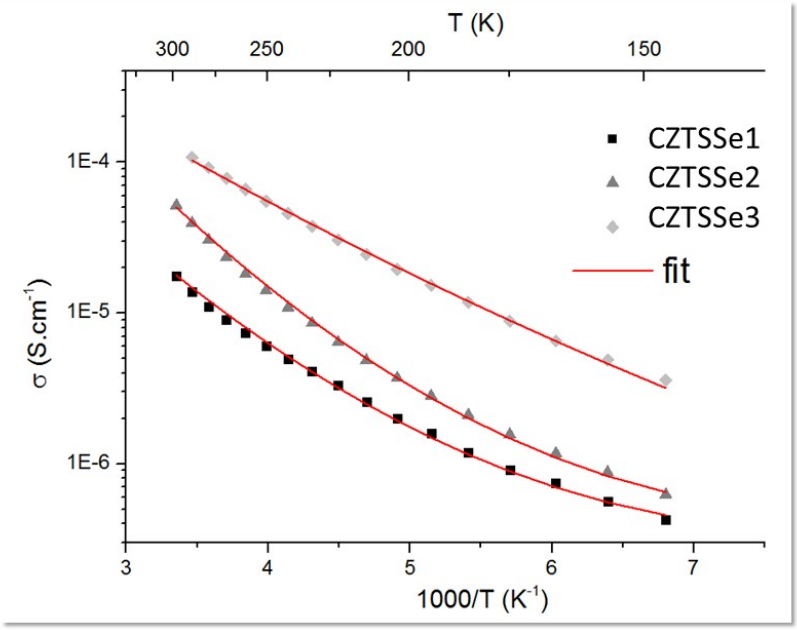


FIGURE 6.3 – Mesure de conductivité en fonction de l'inverse de la température et comparaison avec les fit du modèle de l'énergie d'activation effective

pose. La modélisation effectuée fait appel à trois paramètres arbitraires qui ont été introduits dans le calcul de l'énergie afin d'affiner la correspondance entre les interpolations et les mesures expérimentales. Cependant, le modèle en question ne permet pas d'interpréter les mesures en fréquences. Nous reviendrons sur l'interprétation de ce modèle à la fin de ce chapitre. Pour essayer de comprendre l'influence de la percolation, le calcul de l'admittance effectué dans la partie 5.2 est modifié dans l'objectif d'intégrer la contribution des fluctuations de potentiel.

6.2 Calcul et comportement de l'admittance avec des fluctuations de potentiel.

Les fluctuations de potentiel ont été mises en évidence dans le CZTSSe [82,83]. Par ailleurs, Benwadih *et al.* [89] ont montré que dans le cas de fluctuations de potentiel, le transport des porteurs de charge pouvait se faire par percolation. Le calcul développé dans la partie 5.2 est alors modifié pour intégrer cette contribution. La structure du matériau est identique ainsi que le signal d'excitation. La différence réside dans le fait d'intégrer les paramètres liés aux fluctuations de potentiel.

6.2.1 Calcul de l'admittance

L'introduction des fluctuations de potentiel dans le calcul de l'admittance est basée sur la prise en compte d'une distribution énergétique pour toute quantité $X(E_0)$ dépendant du potentiel. En considérant une distribution gaussienne en énergie P(E), centrée sur un niveau d'énergie E_0 donné, telle que

représentée sur la figure 6.4, la grandeur X s'exprime:

$$X(E_0) = \int_{E_0-g\Gamma}^{E_0+g\Gamma} X(E)P(E)dE \qquad avec \qquad P(E) = C_{ste}exp(-\frac{(E-E_0)^2}{\Gamma^2}) \tag{6.3}$$

où g et Γ sont les paramètres caractéristiques de la gaussienne. $\frac{\Gamma}{\sqrt{2}}$ est la déviation standard de la gaussienne et g est un nombre typiquement compris entre 1 et 3 qui permet d'introduire un effet de troncature de la gaussienne, représentatif de l'écrantage des fluctuations de potentiel par les porteurs de charge. Ce modèle a été proposé à l'origine par Pistoulet *et al.* pour les matériaux semi-conducteurs désordonnés pour prendre en compte les fluctuations de potentiel [90, 91].

Considérant le cas d'un porteur de charge dans la bande de valence, celui-ci sera piégé dans un puits de potentiel si son énergie se situe entre E_{V0} et E_{V0}+gΓ, les porteurs de charge d'énergie situés entre E_V-gΓ et E_{V0} étant libres. De même, les porteurs compris entre E_{C0}-gΓ et E_{C0} sont piégés et ceux situés entre E_{C0} et E_{C0}+gΓ sont libres. Les distributions situées en dessous et au-dessus du niveau de référence sont distinguées par un indice w (well) et h (hill) respectivement. Avec cette notation, les porteurs de la bande de conduction sont piégés dans les puits et ceux de la bande de valence dans les collines. De plus, la constante de normalisation de la distribution (Equation 6.3) s'écrit: $C_{ste} = \frac{2}{(\Gamma_w + \Gamma_h)}$. Les équations

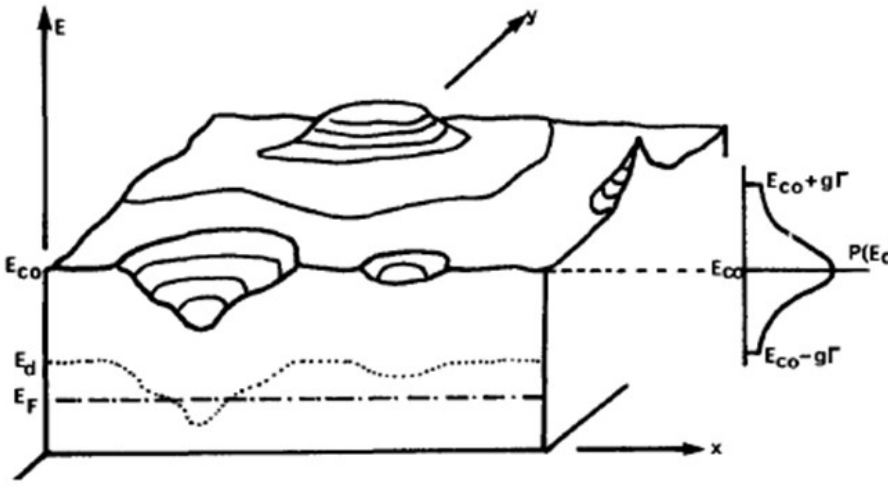


FIGURE 6.4 – Distribution de la densité d'états en fonction de l'énergie en présence de fluctuations de potentiel dans la bande de conduction [91].

des densités de porteurs de charge données par les équations 5.10 et 5.11 sont modifiées pour incorporer les contributions des fluctuations de potentiel. La densité pour les porteurs de charge dans la bande de

valence s'écrit :

$$p = N_V \frac{4}{\pi(\Gamma_w+\Gamma_h)}\Big[\Gamma_w \int_{-g_w}^{0} exp(-u_w^2)\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{\eta}d\eta}{1+exp\big(\eta-\frac{\Gamma_w u_w+E_{v0}-E_F}{kT}\big)}du_w + \Gamma_h\int_0^{g_h} exp(-u_h^2)\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{\eta}d\eta}{1+exp\big(\eta-\frac{\Gamma_h u_h+E_{v0}-E_F}{kT}\big)}du_h\Big] + N_V\frac{4}{\pi(\Gamma_w+\Gamma_h)}\Big[\Gamma_w\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{\eta}d\eta}{1+exp\big(\eta-\frac{E_{v0}-g_w\Gamma_w-E_F}{kT}\big)}\int_{-\infty}^{-g_w} exp(-u_w^2)du_w + \Gamma_h\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{\eta}d\eta}{1+exp\big(\eta-\frac{\Gamma_h g_h+E_{v0}-E_F}{kT}\big)}\int_{g_h}^{+\infty} exp(-u_h^2)du_h\Big] \quad (6.4)$$

avec les changements de variable suivants : $u_w=\frac{E_V-E_{V_0}}{\Gamma_w}$ et $u_h=\frac{E_V-E_{V_0}}{\Gamma_h}$. De même, la densité de porteurs de charge dans la bande de conduction s'écrit :

$$n = N_C \frac{4}{\pi(\Gamma_w+\Gamma_h)}\Big[\Gamma_w \int_{-g_w}^{0} exp(-u_w^2)\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{\eta}d\eta}{1+exp\big(\eta-\frac{E_F-\Gamma_w u_w-E_{c0}}{kT}\big)}du_w + \Gamma_h\int_0^{g_h} exp(-u_h^2)\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{\eta}d\eta}{1+exp\big(\eta-\frac{E_F-\Gamma_h u_h-E_{c0}}{kT}\big)}du_h\Big] + N_C\frac{4}{\pi(\Gamma_w+\Gamma_h)}\Big[\Gamma_w\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{\eta}d\eta}{1+exp\big(\eta-\frac{E_F-E_{c0}+g_w\Gamma_w}{kT}\big)}\int_{-\infty}^{-g_w} exp(-u_w^2)du_w + \Gamma_h\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{\eta}d\eta}{1+exp\big(\eta-\frac{E_F-E_{c0}-\Gamma_h g_h}{kT}\big)}\int_{g_h}^{+\infty} exp(-u_h^2)du_h\Big] \quad (6.5)$$

avec les changements de variable suivants : $u_w=\frac{E_C-E_{C_0}}{\Gamma_w}$ et $u_h=\frac{E_C-E_{C_0}}{\Gamma_h}$. Les concentrations de porteurs se trouvent ainsi réparties en quatre contributions. Les deux premières correspondent aux porteurs situés de part et d'autre de E_{V0} à une distance inférieure à $g_w\Gamma_w$ et $g_h\Gamma_h$ respectivement sur la figure 6.4. Les densités de porteurs restantes sont comptabilisées en les ramenant aux bords des puits (collines) c'est à dire à E_{V0}-$g_w\Gamma_w$ (E_{V0}+$g_h\Gamma_h$).

Calcul du potentiel

Une fois que les données d'entrée sont modifiées afin d'incorporer la contribution des fluctuations de potentiel, il faut calculer le potentiel dans la jonction p-n en résolvant l'équation de Poisson. La différence par rapport au calcul du chapitre 5.2 réside dans l'expression de la densité de défauts ionisés qui subissent également les contributions des fluctuations de potentiel. En reprenant les expressions 5.20 et 5.21, et en appliquant la distribution en énergie des fluctuations de potentiel sur f, la fonction d'occupation de Fermi-Dirac, les densités de défauts ionisés s'écrivent :

pour un défaut donneur d'énergie E_{td0}

$$n_{td}^{+} = \frac{2N_{td}}{\sqrt{\pi}(\Gamma_e+\Gamma_h)}\Big[\int_{E_{td0}-g_e\Gamma_e}^{E_{td0}} exp(-\frac{(E_{td}-E_{td0})^2}{\Gamma_e^2})(\frac{1}{1+g\times exp(\frac{E_F-E_{td}}{kt})})dE_{td} + \int_{E_{td0}}^{E_{td0}+g_h\Gamma h} exp(-\frac{(E_{td}-E_{td0})^2}{\Gamma_h^2})(\frac{1}{1+g\times exp(\frac{E_F-E_{td}}{kt})})dE_{td}\Big] + \frac{2N_{td}}{\sqrt{\pi}(\Gamma_e+\Gamma_h)}\Big[\int_{-\infty}^{E_{td0}-g_e\Gamma e} exp(-\frac{(E_{td}-E_{td0})^2}{\Gamma_e^2})dE_{td}(\frac{1}{1+g\times exp(\frac{E_F-E_{td0}+g_e\Gamma_e}{kt})}) + \int_{E_{td0}+g_h\Gamma_h}^{\infty} exp(-\frac{(E_{td}-E_{td0})^2}{\Gamma_h^2})dE_{td}(\frac{1}{1+g\times exp(\frac{E_F-E_{td0}-g_h\Gamma_h}{kt})})\Big] \quad (6.6)$$

et pour un défaut accepteur d'énergie E_{ta0}

$$n_{ta}^{-} = \frac{2N_{ta}}{\sqrt{\pi}(\Gamma_e+\Gamma_h)}\Big[\int_{E_{ta0}-g_e\Gamma_e}^{E_{ta0}} exp(-\frac{(E_{ta}-E_{ta0})^2}{\Gamma_e^2})(\frac{1}{1+g\times exp(\frac{E_{ta}-E_F}{kt})})dE_{ta} + \int_{E_{ta0}}^{E_{ta0}+g_h\Gamma h} exp(-\frac{(E_{ta}-E_{ta0})^2}{\Gamma_h^2})(\frac{1}{1+g\times exp(\frac{E_{ta}-E_F}{kt})})dE_{ta}\Big] + \frac{2N_{ta}}{\sqrt{\pi}(\Gamma_e+\Gamma_h)}\Big[\int_{-\infty}^{E_{ta0}-g_e\Gamma e} exp(-\frac{(E_{ta}-E_{ta0})^2}{\Gamma_e^2})dE_{ta}(\frac{1}{1+g\times exp(\frac{E_{ta0}-E_F-g_e\Gamma_e}{kt})}) + \int_{E_{ta0}+g_h\Gamma_h}^{\infty} exp(-\frac{(E_{ta}-E_{ta0})^2}{\Gamma_h^2})dE_{ta}(\frac{1}{1+g\times exp(\frac{E_{ta0}-E_F+g_h\Gamma_h}{kt})})\Big] \quad (6.7)$$

Le signal de tension qui est appliqué est le même que celui considéré au chapitre précédent par l'équation 5.14. C'est la variation petit signal de la tension qui provoque les transferts de charge par les défauts. Les grandeurs considérées ont donc toujours une composante *dc* et une composante *ac* représentées par les équations 5.15, 5.16, 5.17, 5.18, 5.20 et 5.21. L'intégration de la contribution des fluctuations de potentiel sur les expressions petit signal des densités de défauts ionisés se fait en appliquant la distribution en énergie sur la fonction de distribution de Fermi-Dirac selon l'équation :

$$\delta n_t = -N_t \int_{E_{t0}-g\Gamma}^{E_{t0}+g\Gamma} \delta f(E)P(E)dE \quad (6.8)$$

qui peut s'appliquer pour un défaut donneur ou accepteur (dans ce cas les indices d ou a sont ajoutés) et où les paramètres g et Γ sont définis pour les puits et les collines. Les expressions petit signal des densités

de défauts ionisés s'écrivent :

$$\delta n_{td}^{+} = -\frac{2N_{td}}{\sqrt{\pi}(\Gamma_w+\Gamma_h)}\Big[\int_{E_{td0}-g_w\Gamma_w}^{E_{td0}} exp(-\frac{(E_{td}-E_{td0})^2}{\Gamma_w^2})\delta f(E_{td})dE_{td} + \int_{E_{td0}}^{E_{td0}+g_h\Gamma h} exp(-\frac{(E_{td}-E_{td0})^2}{\Gamma_h^2})\delta f(E_{td})dE_{td}\Big] + \frac{2N_{td}}{\sqrt{\pi}(\Gamma_e+\Gamma_h)}\Big[\Big(\int_{-\infty}^{E_{td0}-g_w\Gamma w} exp(-\frac{(E_{td}-E_{td0})^2}{\Gamma_w^2})dE_{td}\Big)\delta f(E_{td0}-g_w\Gamma_w) + \Big(\int_{E_{td0}+g_h\Gamma_h}^{\infty} exp(-\frac{(E_{td}-E_{td0})^2}{\Gamma_h^2})dE_{td}\Big)\delta f(E_{td0}+g_h\Gamma_h)\Big] \quad (6.9)$$

et :

$$\delta n_{ta}^{-} = -\frac{2N_{ta}}{\sqrt{\pi}(\Gamma_w+\Gamma_h)}\Big[\int_{E_{ta0}-g_w\Gamma_w}^{E_{ta0}} exp(-\frac{(E_{ta}-E_{ta0})^2}{\Gamma_w^2})\delta f(E_{ta})dE_{ta} + \int_{E_{ta0}}^{E_{ta0}+g_h\Gamma h} exp(-\frac{(E_{ta}-E_{ta0})^2}{\Gamma_h^2})\delta f(E_{ta})dE_{ta}\Big] + \frac{2N_{ta}}{\sqrt{\pi}(\Gamma_w+\Gamma_h)}\Big[\Big(\int_{-\infty}^{E_{ta0}-g_w\Gamma w} exp(-\frac{(E_{ta}-E_{ta0})^2}{\Gamma_w^2})dE_{ta}\Big)\delta f(E_{ta}-g_w\Gamma_w) + \Big(\int_{E_{ta0}+g_h\Gamma_h}^{\infty} exp(-\frac{(E_{ta}-E_{ta0})^2}{\Gamma_h^2})dE_{ta}\Big)\delta f(E_{ta}-g_h\Gamma_h)\Big] \quad (6.10)$$

De manière identique au chapitre 5.2, il faut repartir de l'équation d'électro-neutralité petit signal donnée par l'équation 5.22 et l'intégrer dans l'équation de Poisson petit signal. La résolution se fait de la même manière et est donnée dans l'annexe A. Il reste à calculer l'expression du déphasage introduit par les défauts sur la fonction d'occupation. Elle est calculée grâce à la statistique de remplissage des défauts décrite par les équations de capture et d'émission des charges 4.13, 4.14, 4.15 et 4.16, l'équation du bilan détaillé devant être vérifiée pour chaque contribution d'énergie élémentaire ζ de la distribution gaussienne. Dans ce cas, l'expression du taux d'émission donnée par l'équation 5.27 est modifiée et s'écrit :

$$e_p(\zeta) = \frac{c_p p_0 f_0(\zeta)}{1-f_0(\zeta)} \qquad \text{avec} \qquad f_0(\zeta) = \frac{1}{1+g\times exp(\frac{q(\zeta-E_{Fp0})}{kT})} \quad (6.11)$$

où f_0 est la fonction d'occupation de Fermi-Dirac à l'équilibre et l'expression suivante de δf est obtenue :

$$\delta f(x,\zeta) = \tau(x,\zeta)\times\frac{\Big(c_n(\zeta)[1-f(x,\zeta)]\delta n(x) - c_p(\zeta)f(x,\zeta)\delta p(x)\Big)}{\Big(1+j\omega\tau(x,\zeta)\Big)} \quad (6.12)$$

avec :

$$\frac{1}{\tau} = c_p(\zeta)\Big[p(x)+\frac{p_0 f_0(\zeta)}{1-f_0(\zeta)}\Big] + c_n(\zeta)\Big[n(x)+n_0\frac{1-f_0(\zeta)}{f_0(\zeta)}\Big] \quad (6.13)$$

De manière similaire au chapitre 5.2, le déphasage δf étant connu, son expression est incorporée dans les expressions des densités de défauts ionisés petit signal, ce qui permet de résoudre l'équation de Poisson (annexe A). Ensuite, la capacité est calculée d'après l'équation 5.19 et le calcul est décrit dans l'annexe

B et donne les expressions suivantes :

$$C = \frac{-qn_{ta}}{\delta\psi(x) - \delta\psi(x_{bulk})} \times \int_{x_{bulk}}^{x} \int_{E_{c0}-g\Gamma}^{E_{c0}+g\Gamma} \tau(E) \frac{-c_p f(x,E)\delta p(x)}{1+\omega^2\tau(x,E)^2} P(E) dE dx \quad (6.14)$$

tandis que la conductance mesurée à partir du signal d'admittance détecté expérimentalement s'écrit :

$$G = \frac{j\omega qn_{ta}}{\delta\psi(x) - \delta\psi(x_{bulk})} \times \int_{x_{bulk}}^{x} \int_{E_{c0}-g\Gamma}^{E_{c0}+g\Gamma} \tau(E) \frac{-c_p f(x,E)\delta p(x)}{1+\omega^2\tau(x,E)^2} P(E) dE dx \quad (6.15)$$

Il est possible de procéder de la même façon pour les défauts donneurs.

6.2.2 Réponse d'un défaut à un signal de tension en intégrant les fluctuations de potentiel

Influence des paramètres Γ et g.

Pour étudier les influences des paramètres Γ et g, une série de courbes représentant la capacité en fonction de la fréquence est tracée à différentes températures et pour différentes valeurs de Γ_w, Γ_h, g_w et g_h respectivement sur les figures 6.5 et 6.6. Les courbes de capacité en fonction de la fréquence sont représentées pour trois températures différentes étalées sur l'intervalle de température qui a été sondé pour les mesures expérimentales, 160 K, 230 K et 300 K. Les valeurs de Γ_w et Γ_h ont été prises identiques et égales à 10 ou 30 meV. Pour une température donnée, quand la valeur de Γ augmente, la pente de la

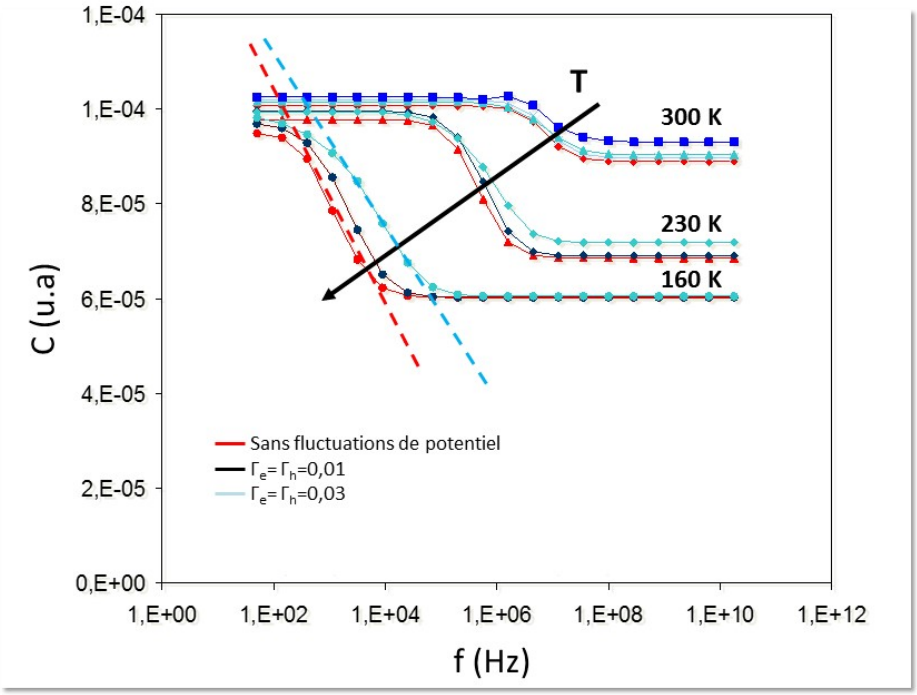


FIGURE 6.5 – Influence du paramètre Γ sur la capacité calculée avec le modèle d'un défaut avec des fluctuations de potentiel. Les droites en pointillés sont des repères visuels pour estimer le stretching de la marche de capacité. g_h=h_w=2.

courbe au niveau du point d'inflexion diminue. Comme attendu, plus Γ augmente, plus le stretching des marches de capacité est prononcé.

Concernant le comportement du paramètre g, par observation des courbes, et à toutes les températures

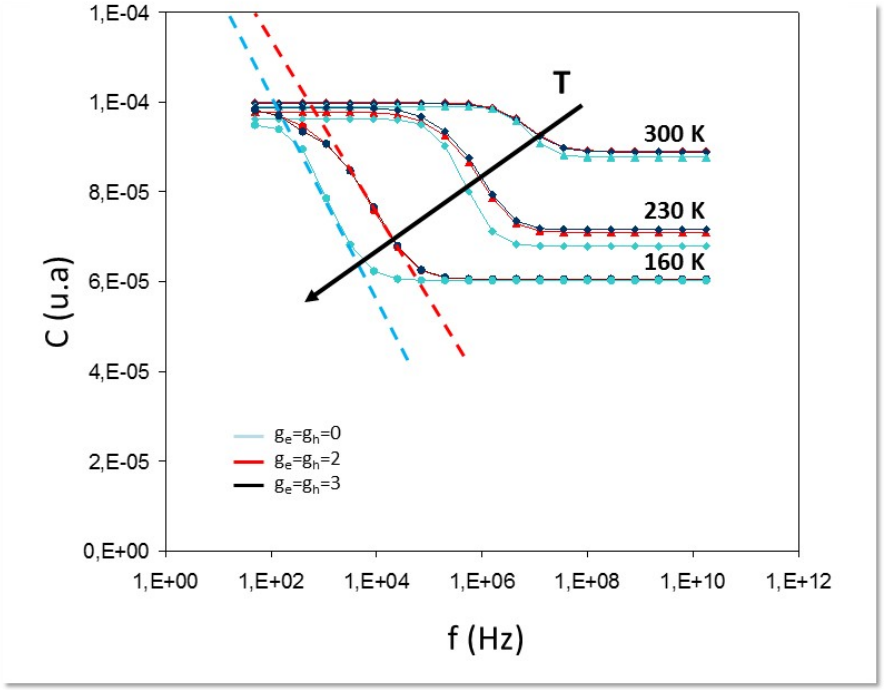


FIGURE 6.6 – Influence du paramètre g sur la capacité calculée avec le modèle d'un défaut avec des fluctuations de potentiel. Les droites en pointillés sont des repères visuels pour estimer le stretching de la marche de capacité. Γ_h=Γ_w=0,03

représentées, il n'y a pas de différence visible entre g=2 et g=3, ce qui signifie que la troncature de la distribution d'énergie gaussienne à ±2Γ donne des résultats significatifs.

Comparaison des simulations aux mesures expérimentales de capacité

Les mesures expérimentales de capacité de l'échantillon CTZSSe3 ont été ajustées avec le calcul. Les paramètres utilisés pour réaliser l'interpolation sont présentés dans le tableau 6.2.

Ea (eV)	g_h	g_ω	Γ_h	Γ_ω	N_t cm^{-3}
0,28	2	2	0,05	0,01	$3{,}5.10^{15}$

TABLE 6.2 – Paramètres d'interpolation des mesures de capacité

Les résultats de l'ajustement sont représentés sur la figure 6.7 par l'ensemble des trois températures. Elles sont superposées aux mesures expérimentales.

L'ajustement des courbes de capacité calculées aux mesures expérimentales est comparé à celui de la figure 5.3 où le calcul de la capacité comprend seulement la contribution de la dynamique du remplissage des défauts. Lorsque le calcul est effectué avec la contribution des fluctuations de potentiel, il s'avère

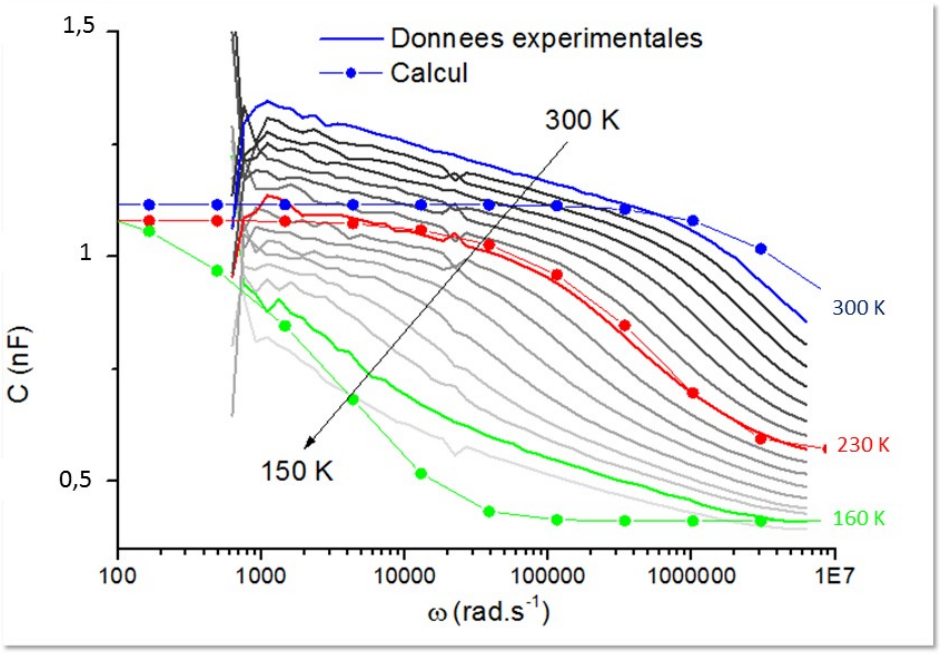


FIGURE 6.7 – Comparaison entre les mesures expérimentales de la capacité de l'échantillon CZTSSe3 avec le calcul développé avec les fluctuations de potentiel

qu'une meilleure concordance des marches de capacité est obtenue. Cela est surtout visible à 230 K où les courbes se superposent, indiquant un meilleur ajustement du stretching de la marche de capacité. L'influence des fluctuations de potentiel sur le signal de capacité est clairement établi.

Il reste néanmoins des parties des courbes des mesures expérimentales qui ne concordent pas avec les courbes calculées. La capacité à basse fréquence observe un palier pour les courbes calculées tandis que les courbes expérimentales semblent augmenter continument à mesure que la fréquence diminue, de même que les courbes à basse température et haute fréquence. Donc la variation des courbes à basse et haute fréquence n'est pas reproduit sur la modélisation. Ces différences sont aussi présentes sur la figure 5.3. Il semble donc que les fluctuations de potentiel ne sont pas responsables de l'allure des courbes à haute et basse fréquence et qu'il convient de prendre en compte d'autres effets.

Comparaison des simulations aux mesures expérimentales de conductivité

Les courbes de conductance calculées en prenant en compte les fluctuations de potentiel de la même manière, sont superposées aux mesures expérimentales. Les résultats du calcul sont représentés sur la figure 6.8. Elles sont superposées aux mesures expérimentales.

L'ajustement des courbes de conductance calculées aux mesures expérimentales est comparé à celui de la figure 5.4 où le calcul de la conductance comprend seulement la contribution de la dynamique du remplissage des défauts. Lorsque le calcul est effectué avec la contribution des fluctuations de potentiel, il s'avère qu'une meilleure concordance des courbes de conductance est obtenue. Les ordres de grandeur de la conductance concordent. La dépendance en fréquence est améliorée, notamment à 300 K et à haute

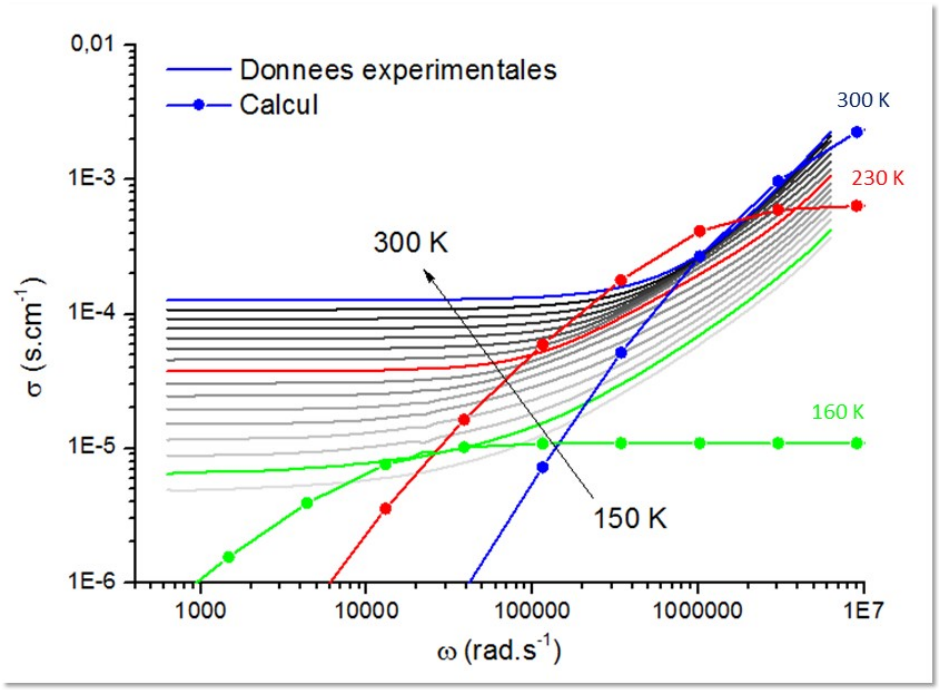


FIGURE 6.8 – Comparaison entre les mesures expérimentales de la conductance de l'échantillon CZTSSe3 avec le calcul développé avec les fluctuations de potentiel

fréquence. La prise en compte des fluctuations de potentiel dans la réponse du défaut permet de rendre compte de l'augmentation en ω de la courbe de conductivité située avant le coude de résonance. Toutefois, à basse température, même si le coude de résonance est cohérent avec la valeur de conductance, le modèle ne reproduit pas du tout l'augmentation de la conductance à haute fréquence. De la même façon que pour la capacité, même si l'introduction des fluctuations de potentiel améliore significativement la qualité de l'ajustement, elles ne suffisent pas à expliquer la totalité des courbes de conductance, en particulier l'augmentation en puissance du signal à haute fréquence et basse température.

6.2.3 Conclusion

La présence de fluctuations de potentiel dans le CZTSSe est un phénomène mis en évidence dans la littérature [82, 83]. Or, le transport des porteurs de charge dans un tel cas peut être modélisé par la percolation qui est bien décrite par Shklovskii *et al.* [84]. Kamiya *et al.* [86, 87, 89], en travaillant sur des semi-conducteurs amorphes, adaptent le modèle et montrent que le transport dans leurs échantillons se fait par percolation. Ils modélisent les fluctuations de potentiel par des puits dont les énergies varient. Les mesures de conductivité effectuées sur le CZTSSe semblent bien interpolées par le même modèle. Cependant, le modèle ne prends pas en compte le comportement en fréquence de la conductivité. Le calcul de l'admittance développé au chapitre 5.2 a alors été modifié pour intégrer la contribution des fluctuations de potentiel. Cette contribution se fait en discriminant les porteurs liés dans les queues de bandes des fluctuations de potentiel et les porteurs libres. L'ajustement entre le calcul et les mesures expérimentales est meilleur lorsque les fluctuations de potentiel sont prises en compte. Concernant les

mesures de capacité, les marches sont mieux ajustées et l'étalement en fréquence aussi. Concernant les mesures de conductance, les ordres de grandeur ainsi que la dépendance en fréquence à haute température sont mieux ajustés. L'accord entre le calcul et les données expérimentales confirment que la présence des fluctuations de potentiel dans le CZTSSe ont une influence sur le signal mesuré.

Les mesures d'admittance ne sont toutefois pas expliquées en intégralité. Le comportement de la capacité et de la conductivité à haute et basse fréquence diffère par rapport au calcul. Il reste donc des contributions au signal mesuré qui ne sont pas mis en évidence.

Les allures des courbes de conductivité présentent une partie à haute fréquence qui semble obéir à une loi de puissance tel que $\sigma(\omega) \propto \omega^p$.

6.3 Le transport par hopping

6.3.1 La loi Universelle de conductivité

Réponse du matériau diélectrique à un champ électrique

La relaxation diélectrique dans un matériau traduit l'établissement de la neutralité suite à une perturbation électrique. Il s'agit de la réponse du matériau au champ électrique établi dans celui-ci. Elle peut se comprendre de façon simplifiée comme suit en reprenant le modèle d'un condensateur plan: lorsqu'une différence de potentiel V est appliquée aux bornes du matériau, les charges ± Q s'accumulent sur les électrodes, tel que Q = CV (figure 6.9). Pour un matériau de permittivité diélectrique ε_0, on a C_0=ε_0/d, avec d la distance entre les électrodes. En présence de dipôles à l'intérieur du diélectrique et à charge Q constante, celle-ci se répartit en deux parties: une charge Q_1 qui maintient la différence de potentiel et une charge Q_2 qui immobilise les dipôles qui s'orientent suivant le champ. La densité superficielle de charges σ peut donc s'écrire: σ=σ_1+σ_2=ε_0E+ε_0(ε_r -1)E, avec σ_1 la densité due au champ appliqué et σ_2 la densité induite par la polarisation du matériau.

Cette expression peut aussi s'écrire:

$$\overrightarrow{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \overrightarrow{E} = \varepsilon_0 \overrightarrow{E} + \chi \overrightarrow{E} \tag{6.16}$$

où $\overrightarrow{D}$ est le déplacement diélectrique et $\overrightarrow{D}$=$\varepsilon_0 \chi \overrightarrow{E}$, la polarisation électrique. La susceptibilité du matériau χ=(ε_r -1) est une grandeur qui caractérise la polarisation créée par un champ électrique.

Le courant électrique résultant est donc la somme du courant de conduction σE et d'un courant de déplacement dD/dt.

Dépendance de la conductivité par rapport à la fréquence

La conduction électrique *dc* dans le volume du matériau provient du mouvement des porteurs de charge libres c'est à dire qui ne sont pas liées à une charge de signe opposé comme dans les dipôles. Ils sont libres de se déplacer indépendamment des charges de signe opposé. Cependant, lorsque le transport des porteurs de charge dans le volume du matériau dépend de chemins de conduction bien déterminés, la réponse de la conductivité est différente. Plus ces chemins sont longs et moins ils comportent de connexions entre

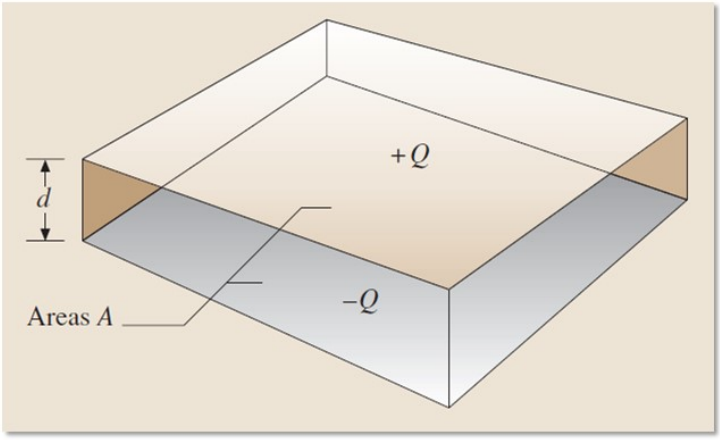


FIGURE 6.9 – Représentation schématique d'un milieu diélectrique de forme parallélépipédique de surface A et d'épaisseur d. Les faces supérieures et inférieures sont chargées de signes +Q et -Q respectivement [92].

eux, et plus le transport des porteurs de charge est difficile. C'est le cas lorsque le transport s'effectue par états localisés et où la percolation est un modèle adapté pour décrire le régime de transport. Ce type de comportement est appelé "conduction quasi-directe q-*dc*" et est décrit par Jonscher *et al.* [93]. Pour une certaine fréquence inférieure à ω_C, fréquence critique, la conductivité s'écrit :

$$\sigma(\omega) \propto \omega^{1-p} \qquad \omega < \omega_c \tag{6.17}$$

Lorsque la fréquence est supérieure à la fréquence critique, la conductivité s'écrit :

$$\sigma(\omega) \propto \omega^{n} \qquad \omega > \omega_c \tag{6.18}$$

où p et n sont des exposants réels positifs dont la valeur est proche de l'unité. La figure 6.10 représente

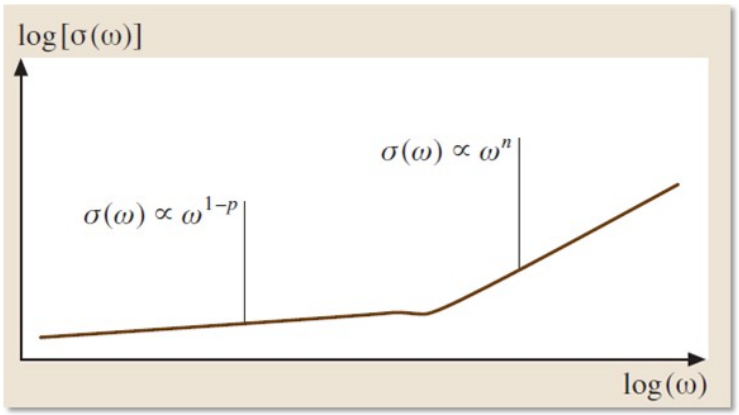


FIGURE 6.10 – Représentation schématique de la dépendance en fréquence de la conductivité dans le régime de la "master curve" [92].

le comportement q-*dc*. Il n'apparait généralement pas comme une réponse isolée du matériau. Elle est associée avec d'autres réponses diélectriques d'éléments tels que la capacité [92].

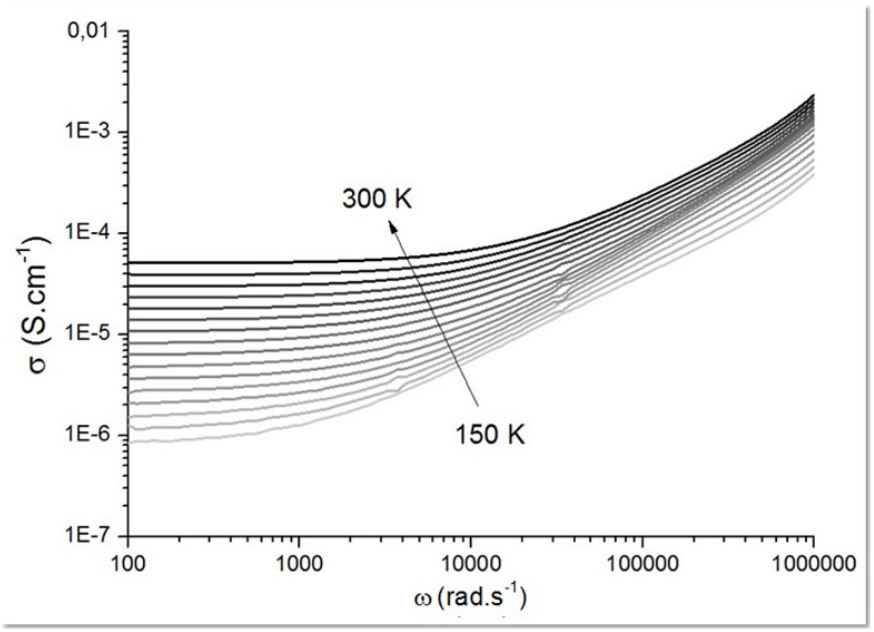
Résultats expérimentaux

La conductivité de l'échantillon de CZTSSe2 en fonction de la fréquence est représentée sur la figure 6.11. Les mesures des autres échantillons de CZTSSe ne sont pas affichées car elles sont similaires. La figure 6.11a représente les mesures σ en fonction de ω pour toutes les températures mesurées de 150 K à 300 K tous les 10 K. L'observation des mesures permet de distinguer deux régimes: le premier à basse fréquence où la conductivité est constante, le deuxième à haute fréquence où la conductivité croît en fonction de la fréquence. La figure 6.11b représente la superposition des mesures de σ en fonction de ω. Les mesures expérimentales se superposent sur une gamme de fréquence s'étalant de 10 kHz et 100 kHz environ. Sur cet intervalle de fréquence, les mesures de conductivité peuvent être interpolées par une droite indiquant qu'elles suivent un comportement q-*dc* avec une valeur de l'exposant ω proche de 0,85. Ce comportement de la conductivité en fréquence est caractéristique de la présence de hopping, un mode de transport par saut entre états localisés [93–96]. D'autre part plusieurs études sur le CZTSSe mettent en évidence la présence de transport par hopping [97–100]. La question de savoir ce qu'est le hopping et si ce mode de transport influe sur le signal de l'admittance se pose donc.

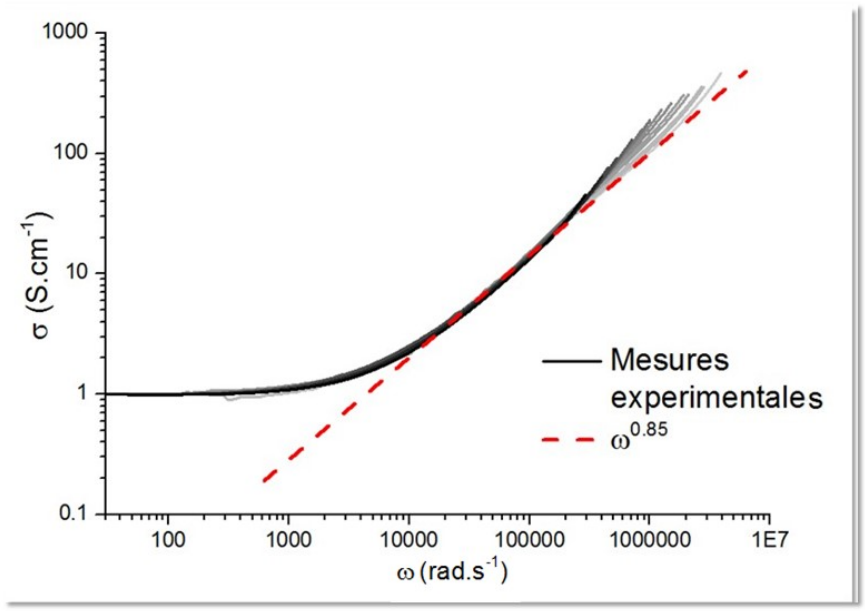
6.3.2 Description du hopping

Le hopping est un phénomène de transport par états localisés dans lequel les porteurs se déplacent d'un état à l'autre par effet tunnel. C'est un phénomène qui se produit usuellement dans les matériaux désordonnés. A l'inverse des matériaux cristallins ordonnés dans lesquels la structure en énergie est construite en bande, le spectre d'énergie d'un matériau désordonné peut être considéré quasi-continu ce qui est représenté sur la figure 6.12. Au lieu d'avoir des bandes de valence, conduction et bande interdite, les matériaux désordonnés possèdent des états étendus et localisés. Dans un état étendu, la fonction d'onde d'un porteur de charge est étendu à tout le volume du matériau. Dans un état localisé, la fonction d'onde d'un porteur de charge est restreinte spatialement et il ne peut pas se déplacer dans tout le volume du matériau de manière directe. L'énergie qui sépare les états localisés des états étendus est appelé "limite de mobilité", ou "mobility edge" en anglais. La partie située entre les limites de mobilité pour les électrons et les trous est appelé "mobility gap" en anglais que l'on traduira par "intervalle de mobilité". Les limites de mobilité des électrons et des trous sont représentés par ε_V et ε_C sur la figure 6.12 et les niveaux d'énergie entre ces deux valeurs représentent l'intervalle de mobilité.

Le transport des porteurs de charge via des états étendus au delà des limites de mobilité domine la conduction électrique des matériaux désordonnés seulement à des températures suffisamment élevées pour que les états étendus soient remplis par une fraction significative de porteurs. Lorsque des porteurs de charge libres sautent vers un état localisé, la transition suivante le ramène au-dessus de l'énergie de mobilité. Il n'y a pas de transitions entre sites étendus. C'est le principe du piégeage multiple (Multiple-Trapping). A mesure que la température décroît, la concentration de porteurs décroît tout comme leur contribution à la conductivité électrique. Dans ce cas, les transitions de porteurs de charge par effet



(a) Mesures de conductivité en fonction de la température



(b) Mesures de conductuvité normalisées et décalées en abscisse pour les superposer

FIGURE 6.11 – Courbe maîtresse de conductivité caractéristique des semi-conducteurs désordonnées

tunnel à travers des états localisés dominent le transport. Ce régime de transport de charge est appelé hopping de par le fait que les charges en transitant par effet tunnel, donnent l'impression de sauter d'un site à l'autre de manière aléatoire. Chaque site de saut est défini en énergie et en position. La figure 6.13

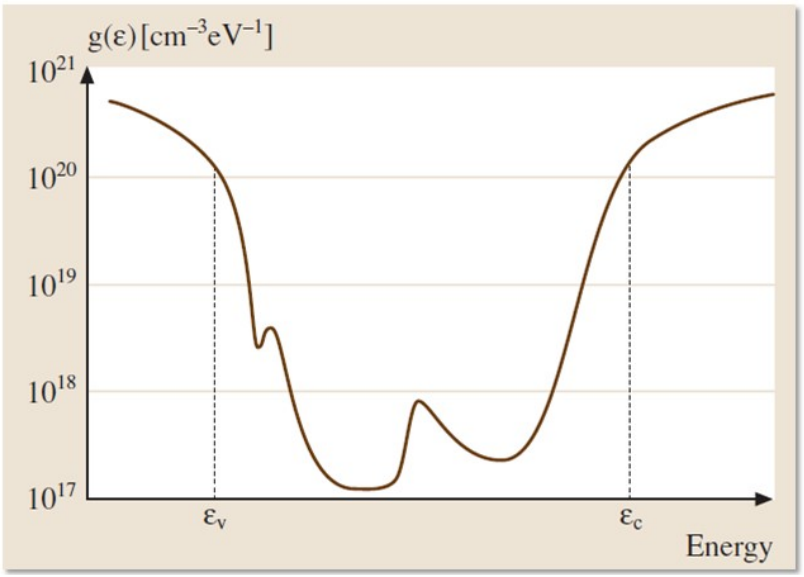


FIGURE 6.12 – Exemple de la distribution de la densité d'états dans un solide désordonné [92].

représente une transition d'un site i défini par une énergie ε_i vers un site j défini par une énergie ε_j. La distance entre ces sites est r_{ij}. α est la longueur de localisation. Dans cette partie, l'hypothèse que α a la même valeur pour les sites i et j est faite. Cette longueur détermine la décroissance exponentielle de la fonction d'onde de la particule dans l'état localisé.

La probabilité de transition d'un site i à un site j qui est inférieur en énergie est définie par [92,101,102]:

$$\nu_{ij}(r) = \nu_0 exp(\frac{-2r_{ij}}{\alpha}) \tag{6.19}$$

où r_{ij} est la distance entre les sites i et j. Le facteur pré-exponentiel ν_0 dépend des interactions qui provoquent les transitions. De manière générale, il est admis que les transitions de porteurs de charge sont provoqués par des interactions avec les phonons. Dans ce cas, la valeur du pré-facteur est assimilée en ordre de grandeur à la fréquence des phonons ($\approx 10^{13}\mathrm{s}^{-1}$) [92].

La probabilité de transition d'un site i à un site j qui est supérieur en énergie est définie par [92, 101, 102]:

$$\nu_{ij}(r, \varepsilon_i, \varepsilon_j) = \nu_0 exp(-\frac{2r_{ij}}{\alpha}) \times exp(-\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i + |\varepsilon_j - \varepsilon_i|}{2kT}) \tag{6.20}$$

Dans ce cas, la probabilité de transition dépend de la différence d'énergie entre les sites. Cette différence est compensée par l'absorption d'un phonon à l'énergie correspondante [92]. Des propriétés générales sur ce type de transport ont été établies. Une attention particulière est attribuée à la dépendance en température de la conductivité électrique de tels systèmes. L'analyse de celle-ci peut donner des indications sur les mécanismes sous-jacents de transport. Sur une large gamme de température, qui s'étend en ordre de grandeur de quelques dizaines de Kelvin jusqu'à la température ambiante, la conductivité *dc* peut prendre la forme suivante [92]:

$$\sigma = \sigma_0 exp\Big(- (\frac{\Delta(T)}{kT})^{\beta}\Big) \tag{6.21}$$

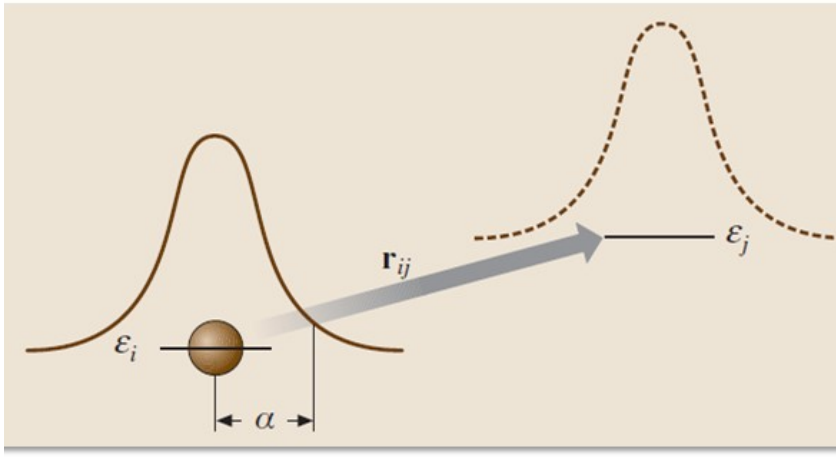


FIGURE 6.13 – Transition par saut entre 2 états localisés i et j avec les énergies ε_i et ε_j. Les lignes solides et pointillées représentent les fonctions d'onde des porteurs. α est le rayon de localisation [92].

où le pré-facteur exponentiel et l'exposant β sont les paramètres à déterminer qui dépendent du système sous-jacent de transport. Une autre caractéristique importante des propriétés électriques des matériaux désordonnés est la conductivité *ac*, conductivité mesurée quand un champ électrique avec une fréquence ω est appliqué. Il a été déterminé empiriquement dans plusieurs études expérimentales que la conductivité *ac* suit une loi de puissance en fonction de la fréquence de la forme [92, 93, 95, 96, 103, 104]:

$$\sigma = C\omega^s \tag{6.22}$$

où C est une constante et l'exposant s est usuellement plus petit et voisin de 1.

6.3.3 Différents types de hopping

Hopping NNH

Le transport par hopping est appelé NNH lorsqu'il se produit dans un système de sites isoénergétiques distribués de manière aléatoire dans l'espace et de concentration N_0. Pour ce système de saut, il est fait l'hypothèse que la relation $N_0\alpha^3 << 1$ est vérifiée. Dans un tel cas, les porteurs de charge transitent entre les sites les plus proches d'où l'appellation NNH pour ce régime qui veut dire "Nearest Neighbor Hopping". Ce type de transition a lieu dans le cas où l'énergie thermique kT est plus importante que la différence d'énergie entre les sites. Dans ce cas, le terme exponentiel de l'équation 6.20 est négligeable et la probabilité de transition est déterminée uniquement par le terme spatial représenté par l'équation 6.19. Le calcul de la conductivité s'effectue en se basant sur le modéle de la percolation pour décrire le phénomène : pour une distance R donnée, si les sites sont éloignés les uns des autres d'une distance supérieure à R, il n'y a pas de conduction. Si R est plus grand que les distances entre sites, un lien est établi et la conduction peut s'établir. R=R_C est la distance critique à laquelle un chemin de conduction

s'établit à travers un nombre infini de sites. C'est la distance pour laquelle la probabilité de transition est la plus faible et qui gouverne le processus. Rc s'écrit [92] :

$$\frac{4\pi}{3} N_0 R_C^3 = B_C \tag{6.23}$$

avec B_C=2,7 ± 0,1 est le nombre moyen de sites voisins disponibles à une distance inférieure à R_C. Les transitions limitantes sont celles qui ont lieu pour une distance R plus grande que R_C et sont donc celles qui dominent le régime de transport *dc* de la conductivité. Celle-ci peut s'écrire [92] :

$$\sigma = \sigma_0 exp(-\frac{\gamma}{\alpha N_0^{1/3}}) \tag{6.24}$$

où σ_0 est un pré-facteur exponentiel indépendant de la concentration et γ=1,73±0,03. Quand la température n'est plus aussi élevée et que l'énergie thermique kT est de l'ordre de grandeur des transitions en énergie des différents sites, le terme énergétique de l'équation 6.20 ne peut plus être négligé. Plus la température décroît, plus le terme dépendant de l'énergie dans cette expression est important. Si pour une température donnée, la différence en énergie entre deux sites voisins est importante, il devient plus favorable pour le porteur de sauter sur un site plus éloigné en distance mais plus proche en énergie. Ce cas est représenté sur la figure 6.14 où la transition n°1 relève d'un transport par hopping NNH. Dans le cas de la transition n°2, à plus basse température, il est plus favorable pour la charge de sauter sur une plus grande distance mais sur un site dont l'énergie est plus proche. Ce régime de transport est appelé "Variable Range Hopping".

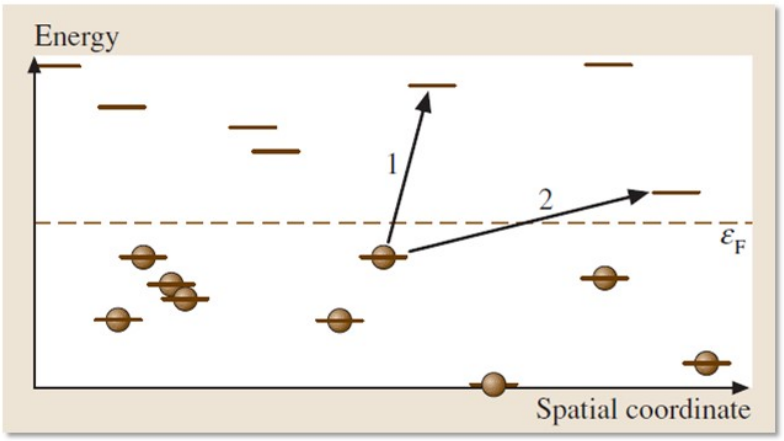


FIGURE 6.14 – Deux transitions par sauts possibles entres états occupés et inocupés. La ligne pointillée représente le niveau de Fermi. Les transitions 1 et 2 correspondent respectivement à un régime NNH et VRH [92].

Hopping VRH

Le concept de hopping VRH a été introduit par Mott *et al.* [103] qui considèrent le transport des porteurs de charge via un système de sites localisés distribués de manière aléatoire à basse température. Ils considèrent que la conductivité par hopping a lieu dans un intervalle étroit d'énergie $2\Delta\varepsilon$ proche du niveau de Fermi et symétrique par rapport à celui-ci représenté sur la figure 6.15. La largeur en énergie

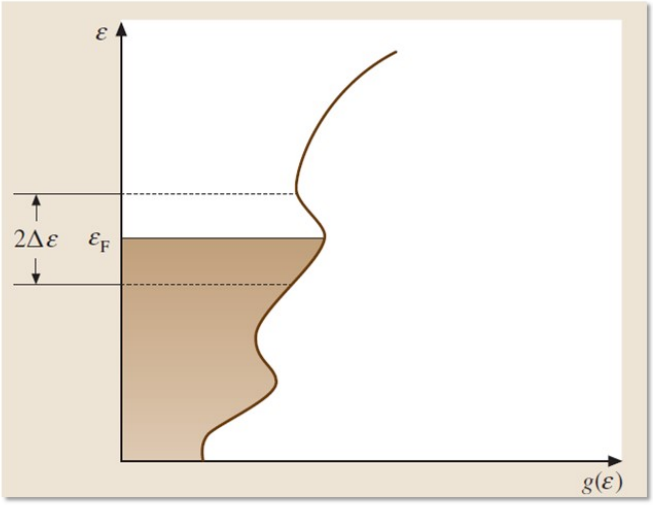


FIGURE 6.15 – Région en proximité du niveau de Fermi où le transport de porteurs de charge a lieu effectivement à basse température [92].

utile pour le transport des charges peut être déterminée par la relation suivante [92] :

$$g(\varepsilon_F)\Delta\varepsilon r^3(\Delta\varepsilon) \approx 1 \tag{6.25}$$

Le calcul de la conductivité fait l'hypothèse que la densité d'états est constante dans l'intervalle $\varepsilon_F \pm \Delta\varepsilon$. La distance caractéristique de saut dans ce cas est d'après [92]:

$$r(\Delta\varepsilon) \approx [g(\varepsilon_F)\Delta\varepsilon]^{-1/3} \tag{6.26}$$

L'expression de r obtenue est remplacée dans l'équation 6.20 et la probabilité de transition est :

$$\nu = \nu_0 exp(-\frac{2[g(\varepsilon_F)\Delta\varepsilon]^{-1/3}}{\alpha} - \frac{\Delta\varepsilon}{kT}) \tag{6.27}$$

Le taux de transitions maximal pour l'intervalle d'énergie optimal est obtenu avec la condition suivante : $d\nu/d\Delta\varepsilon=0$. L'expression obtenue est :

$$\Delta\varepsilon = \Big(\frac{2kT}{3g^{1/3}(\varepsilon_F)}\Big)^{3/4} \tag{6.28}$$

L'expression de $\Delta\varepsilon$ obtenue est remplacée dans l'équation 6.27 pour obtenir l'équation bien connue de Mott de la conductivité qui dépend de la température avec une loi de puissance en -1/4 [92, 103]:

$$\sigma = \sigma_0 exp\Big[-(\frac{T}{T_0})^{-1/4}\Big] \tag{6.29}$$

où T_0 est la température caractéristique $T_0 = \dfrac{\beta}{kg(\varepsilon_F)\alpha^3}$. La valeur exacte du paramètre β ne peut être déterminée mais est estimée entre 10 et 37,8 [92, 103]. En se basant sur une simulation, Kasap *et al.* [92] déterminent une valeur de β =17,6.

Résultats Expérimentaux

D'après les comparaisons des courbes J(V) entre CIGS et CZTSSe et les précédentes courbes des mesures *ac*, il semble réaliste d'émettre l'hypothèse que la contribution à basse température qui domine le courant est de type conduction par hopping. Les données expérimentales ont été traitées pour être représentées en fonction de l'inverse de la température sur la figure 6.16a pour mettre en évidence un régime de transport caractéristique du hopping NNH. Ensuite, les données expérimentales ont été représentées en fonction de l'inverse de la température élevée à la puissance 4 sur la figure 6.16b pour mettre en évidence un régime de transport caractéristique du hopping VRH. Dans les deux cas, en échelle semi-log, la conductivité est sensée être représentée par une droite. Les allures des points expérimentaux sont très similaires quelle que soit la représentation de la température (T^{-1} ou $T^{-1/4}$) et il n'est pas possible d'identifier une dépendance préférentielle d'un type de hopping par rapport à l'autre.

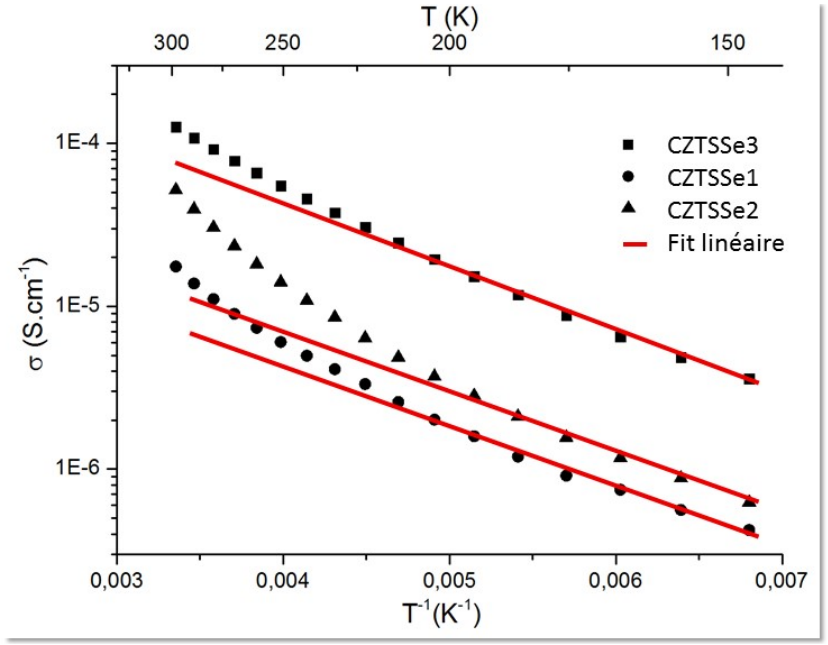
Une des limitations du modèle de Mott provient de la prise en compte d'une densité d'états (DOS) constante en énergie dans la gamme d'énergie associée au hopping. Pour un matériau désordonné, la fonction DOS des états localisés peut être très dépendante de l'énergie. Le modèle de hopping décrit précédemment est repris dans la partie suivante avec une densité d'états distribuée en énergie.

6.4 Mise en évidence de la relaxation diélectrique dans les mesures de conductivité

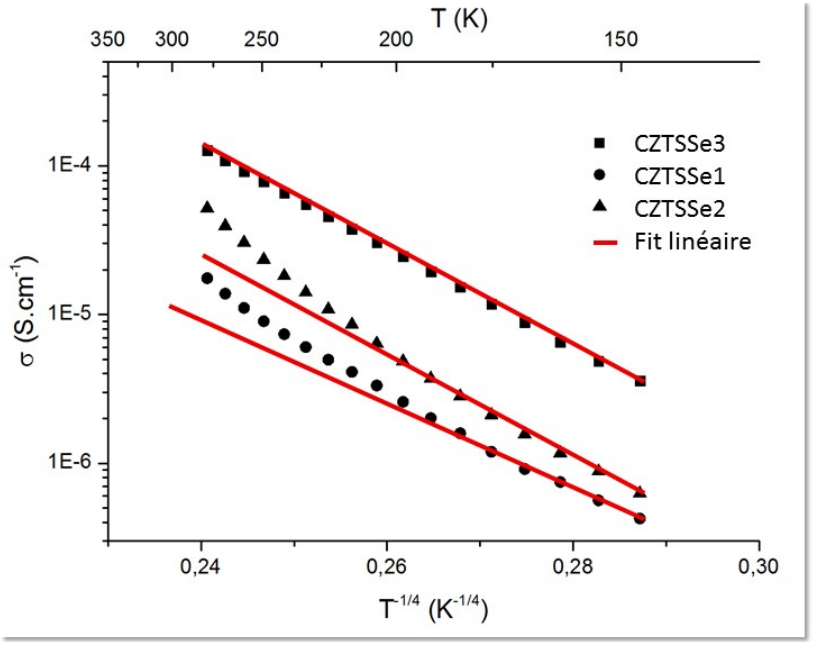
En tenant compte du fait que dans un matériau désordonné, la densité d'états localisés peut être fortement distribuée en énergie, le transport par hopping a été modélisé en faisant appel au concept de transport d'énergie. Après avoir décrit ce concept, il a été appliqué à une densité d'états représentative du CZTSSe.

6.4.1 Description de la relaxation en énergie des porteurs de charge et de la conduction par hopping

Les états localisés des porteurs de charge dans un semi-conducteur désordonné sont distribués sur une large gamme d'énergie de l'ordre d'un eV. La DOS qui décrit cette distribution d'énergie est généralement



(a) Conductivité en fonction de T^{-1} caractéristique du régime de transport NNH



(b) Conductivité en fonction de $T^{-1/4}$ caractéristique du régime de transport VRH

FIGURE 6.16 – Mesures expérimentales de conductivité représentées en fonction de l'inverse de la température pour mettre en évidence un mécanisme de transport par hopping.

considérée avec une forme exponentielle [92]:

$$g(E) = \frac{N_0}{E_0} exp(-\frac{E}{E_0}) \tag{6.30}$$

où l'énergie E est comptée positive depuis les bords de mobilité jusqu'au centre de l'intervalle de mobilité. N_0 est la concentration totale d'états localisés et E_0 permet de déterminer l'échelle d'énergie de la

distribution dans les puits de potentiel. Dans le cas de matériaux semi-conducteurs désordonnés, lorsque la DOS est décrite par l'équation 6.30, un niveau d'énergie particulier dans le transport par hopping des porteurs vers les états localisés dans les queues de bande existe. Le concept du transport dans ce cas se base sur le fait que le transport par hopping est dominé par un niveau d'énergie TE (Transport Energy) [92] et qu'il ne dépend pas de la position du niveau de Fermi. Il domine les phénomènes de transport en équilibre et hors équilibre et en régime *ac* et *dc*. Pour l'expliquer, il faut considérer un porteur de charge qui a une énergie E_i. Selon l'équation 6.19, la probabilité de transition d'un porteur vers un niveau plus profond en énergie est :

$$\nu_{\downarrow}(E_i) = \nu_0 exp(-\frac{2r(E_i)}{\alpha}) \tag{6.31}$$

où le rayon de localisation décroît en tenant compte de la distribution en énergie :

$$r(E) \simeq \Big[\frac{4\pi}{3}\int_{E_i}^{\infty} g(x)dx\Big]^{-1/3} \tag{6.32}$$

de la même façon il est possible d'exprimer la probabilité de transition d'un porteur vers un niveau plus haut en énergie. Dans ce cas, il faut considérer la distance entre un état initial et un état final (figure 6.17). Cette probabilité dépend de la température et est donnée par :

$$\nu_{\uparrow}(E_i, \delta E) = \nu_0 exp\Big(-\frac{2r(E_i - \delta E)}{\alpha} - \frac{\delta E}{kT}\Big) \tag{6.33}$$

avec $\delta E = E_i\text{-}E_j \geq 0$. L'indice j fait référence à un site j voisin du site i.

La différence d'énergie δE_{max} à laquelle les transitions se font le plus rapidement est obtenue à la condition suivante :

$$\frac{d\nu_{\uparrow}(E_i, \delta E)}{d\delta E} = 0 \tag{6.34}$$

En combinant les équations 6.30, 6.32 et 6.33 dans l'équation 6.34, une expression de δE_{max} qui correspond à la transition de saut la plus rapide est obtenue :

$$\delta E_{max} = E_i - 3E_0 ln\Big(\frac{3E_0(4\pi/3)^{1/3}N_0^{1/3}\alpha}{2kT}\Big) \tag{6.35}$$

Le terme de droite dans l'équation 6.35 correspond à l'énergie E_T du transport d'énergie TE:

$$E_T = 3E_0 ln\Big(\frac{3E_0(4\pi/3)^{1/3}N_0^{1/3}\alpha}{2kT}\Big) \tag{6.36}$$

L'équation 6.35 montre que le saut le plus rapide se produit à une énergie proche de TE indépendamment de l'énergie initial E_i dans le cas où δE est positif. A basse température, TE est situé profondément dans les queues de bandes. Lorsque la température augmente, TE se déplace progressivement vers le bord de mobilité E_m jusqu'à se confondre avec lui à partir d'une température T_c. Pour $T>T_c$, les sauts entre états localisés deviennent inefficaces et le comportement des porteurs de charge est décrit par le régime de piégeage multiple dans la partie 6.3.2. A basse température, c'est à dire pour $T<T_c$, TE remplace le bord de mobilité (figure 6.17).

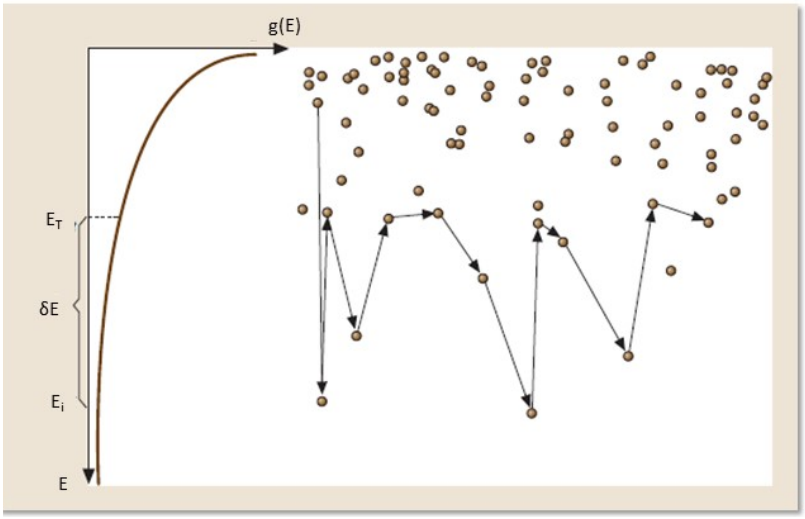


FIGURE 6.17 – Représentation du transport d'énergie TE [92].

La largeur en énergie des transitions de hopping est gouvernée par le fait que proche de E_T, $\nu_\uparrow(E_i, \delta E)$ ne diffère pas de plus d'un facteur q de la valeur de $\nu_\uparrow(E_i, E_i - E_T)$. Shklovskii *et al.* [105] trouvent la valeur suivante pour cette largeur W_{TE} :

$$W_{TE} = \sqrt{6E_0kT} \tag{6.37}$$

Pour les sauts avec $E_i<E_T$, le saut le plus probable est un saut vers le bas dans un état localisé le plus proche et dont le taux de transition est déterminé par l'équation 6.31. Par contre, les électrons dans les états profonds $E_i>E_T$ sautent dans un état d'énergie proche de E_T dans un intervalle d'énergie W_{TE} déterminé par l'équation 6.37. Ce problème étudié par Shklovskii *et al.* [105] et Monroe *et al.* [106] montrent que dans un système où la DOS a une dépendance en énergie exponentielle, les porteurs de charge soumis à un phénomène de relaxation diélectrique sautent de plus en plus profondément dans l'intervalle de mobilité avec le temps.

A l'équilibre thermodynamique, quand les porteurs dans les queues de bande sont fournis par énergie thermique depuis le niveau de Fermi, la conductivité électrique peut être formellement dérivée de l'expression :

$$\sigma = q\int \mu(E)n(E)dE = q\int \mu(E)g(E)f(E)dE \tag{6.38}$$

La contribution maximale à cette intégrale provient des porteurs de charge dont l'énergie est voisine de TE dans un intervalle d'énergie W_{TE}. L'expression suivante de la dépendance en température de la conductivité est obtenue [92] :

$$\sigma \simeq \sigma_0 exp\Big(-\frac{2r(E_T)}{B_c^{-1/3}\alpha} - \frac{E_F - E_T}{kT}\Big) \tag{6.39}$$

La dépendance en température du pré-facteur exponentiel σ_0 est négligé. Le paramètre B_c est pris égal à

2,7 et introduit pour prendre en compte la nécessité pour un porteur de se déplacer par percolation dans le cas d'un régime de transport à basse fréquence. L'équation 6.39 représente la conductivité par hopping dans un régime *dc* à basse fréquence.

6.4.2 Contribution de la relaxation diélectrique

En se basant sur les entrées du modèle d'admittance et en tenant compte des fluctuations de potentiel, il est possible de calculer la conductivité *dc* dans un régime d'énergie de transport. La première étape consiste à calculer la densité d'états en fonction de l'énergie dans le gap en étendant la distribution en énergie de la DOS à une forme plus générale qu'une distribution exponentielle. A ce stade, il est utile de remarquer que toute présence de défauts au voisinage des queues de bande aura une influence sur le transport par hopping.

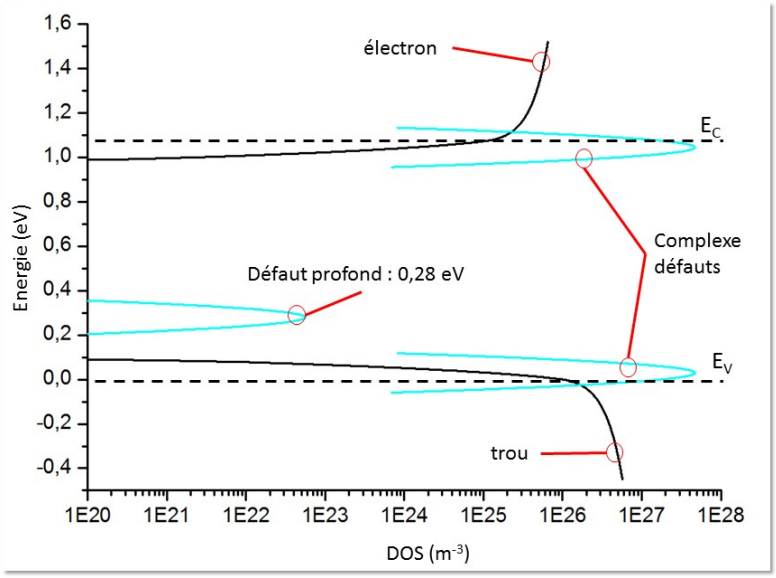
Gokmen *et al.* [83] ont mis en évidence que les fluctuations de potentiel sont dus à une forte compensation. Par ailleurs, Chen *et al.* [9, 23] montrent grâce à des calculs *ab initio* qu'il peut y avoir une formation préférentielle de complexes de défauts. Au vu de ces résultats, une densité de défauts complexes variable constituée d'un défaut donneur et d'un défaut accepteur localisés à 50 meV des bandes est ajoutée aux données d'entrée du calcul de l'admittance. La distribution d'états dans ce cas et en présence de fluctuations de potentiel peut s'obtenir en écrivant l'équation 6.4 sous la forme :

$$
\begin{aligned}
p &= N_v \frac{4}{\pi(\Gamma_w+\Gamma_h)}\Big[\int_{E_{v0}-g_w\Gamma_w}^{E_{v0}+g_h\Gamma_h} P(E_v-E_{v0})\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{\eta}d\eta}{1+exp(\eta-\frac{E_v-E_F}{kT})}dE_v\Big] \\
&= N_v \frac{4}{\pi(\Gamma_w+\Gamma_h)}\frac{1}{(kT)^{1/3}}\Big[\int_{E_{v0}-g_w\Gamma_w}^{E_{v0}+g_h\Gamma_h} P(E_v-E_{v0})\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{E_v-E}dE}{1+exp(\frac{E_F-E}{kT})}dE_v\Big] \\
&= \frac{2}{\sqrt{\pi}(\Gamma_w+\Gamma_h)}\Big[\int_{E_{v0}-g_w\Gamma_w}^{E_{v0}+g_h\Gamma_h}\int_0^{\infty} P(E_v-E_{v0})\Big(\frac{\sqrt{2}M_v}{\pi^2\hbar^3}m_p^{*3/2}\sqrt{E_v-E}\Big)\frac{dE}{1+exp\dfrac{E_F-E}{kT}}dE_v\Big] \qquad (6.40)
\end{aligned}
$$

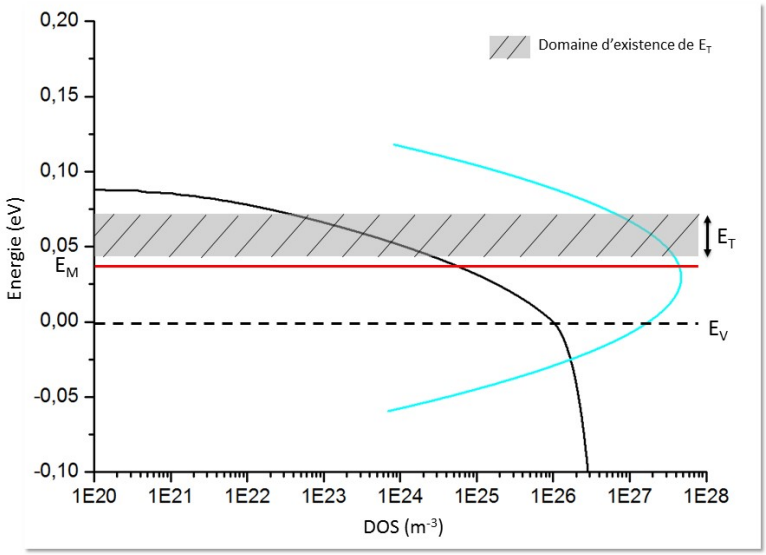
La densité d'états peut se calculer numériquement à partir de cette expression en tenant compte que $P(E_v\text{-}E_{v0})$ ne dépend pas de E, ce qui permet d'intervertir les intégrales. En présence de fluctuations de potentiel, la répartition des densités d'états des porteurs de charge ainsi que des défauts est donnée par la figure 6.18a.

Pour une distribution de potentiel d'écart type E_0, il est montré que le bord de mobilité E_m vaut $E_m \simeq 0{,}96E_0$ [92]. Pour la distribution considérée dans le modèle développé ici par l'équation 6.3, le bord de mobilité peut être évalué par : $E_m \simeq 0{,}96\Gamma/\sqrt{2}$, E_m=34 meV pour Γ=50 meV (figure 6.18b). C'est un agrandissement de la figure 6.18a autour de la valeur de E_M, qui montre que dans le cas de la DOS utilisée, une partie des trous participant à la conduction *dc* sont contenus dans des collines, c'est à dire des puits de potentiel.

Connaissant la densité d'états en fonction de l'énergie, il est possible de calculer la conductivité *dc* donnée par l'équation 6.39. Pour cela, il est nécessaire de connaître la position du niveau E_t en fonction de la température ainsi que le rayon de localisation associé. La probabilité de transition d'un porteur d'énergie E_i vers un état localisé voisin situé à une énergie plus profonde dans la queue de bande est



(a) DOS des électrons, de trous et des défauts dans la bande interdite du CZTSSe (Γ_h=Γ_w=50 meV.)



(b) Position des niveaux E_m et E_T dans la bande interdite du CZTSSe. La position de E_T est représentée par un rectangle qui correspond à la variation en température.

FIGURE 6.18 – Représentation des densités d'état puis de la position du niveau Em.

donnée par l'expression 6.31 avec le rayon de localisation donné par 6.32.

La figure 6.19 représente l'allure du rayon de localisation ainsi que la probabilité de transition vers un état plus profond en fonction de l'énergie de l'état initial pour la distribution d'états donnée avec la figure 6.18. Cette transition ne dépend pas de la température. Plus l'état initial est profond, plus le rayon de localisation devient grand et par conséquent plus faible est la probabilité de saut.

De la même façon, il est possible de calculer la probabilité de transition vers un état de plus faible

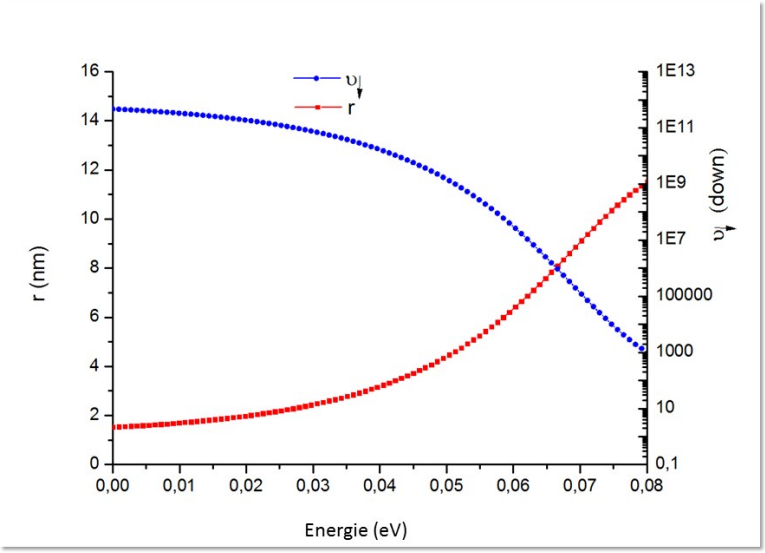
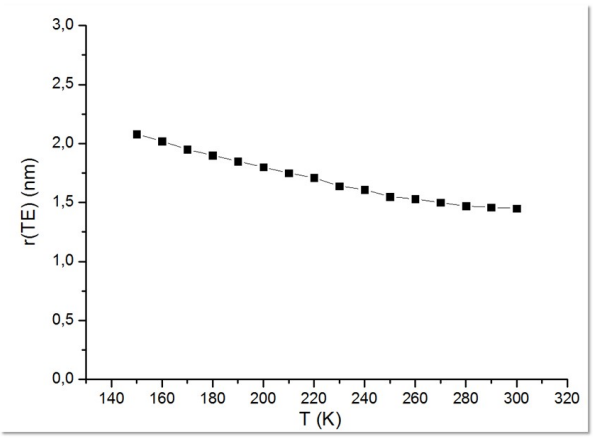
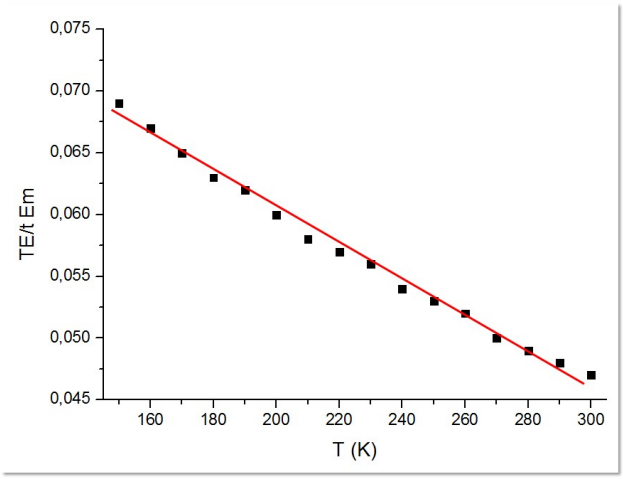


FIGURE 6.19 – Rayon de localisation et probabilité de transition vers un état plus profond en fonction de l'énergie de l'état initial compté à partir de l'énergie de mobilité (Γ=50 meV, N_C=5.10^{20}cm−3



(a) Rayon de localisation pour le niveau TE



(b) Evolution du niveau TE par rapport à Em en température

FIGURE 6.20 – Représentation du comportement du niveau TE

énergie en suivant l'expression 6.33 en fonction de la température et de déterminer pour chaque température la différence d'énergie δE entre l'état initial et l'état final qui maximise la transition donnée par l'équation 6.34. De cette valeur de δE_{max} obtenue par l'équation 6.35, il est possible de déterminer la position de E_T en fonction de la température (représentée sur les figures 6.18b et 6.20b) et de déterminer le rayon de localisation correspondant (figure 6.19).

Connaissant E_T et r_{TE} pour chaque température, il est alors possible de calculer la conductivité *dc* pour les états localisés à partir de l'équation 6.39 et de superposer le calcul aux mesures expérimentales de la conductance à basse fréquence représenté sur la figure 6.21. Le meilleur ajustement est obtenu pour

une densité de défauts complexes de l'ordre de 5.10^{20}cm^{-3} pour tous les échantillons de CZTSSe.

Pour des températures supérieures à 200 K, la conduction par hopping via les états localisés n'est plus

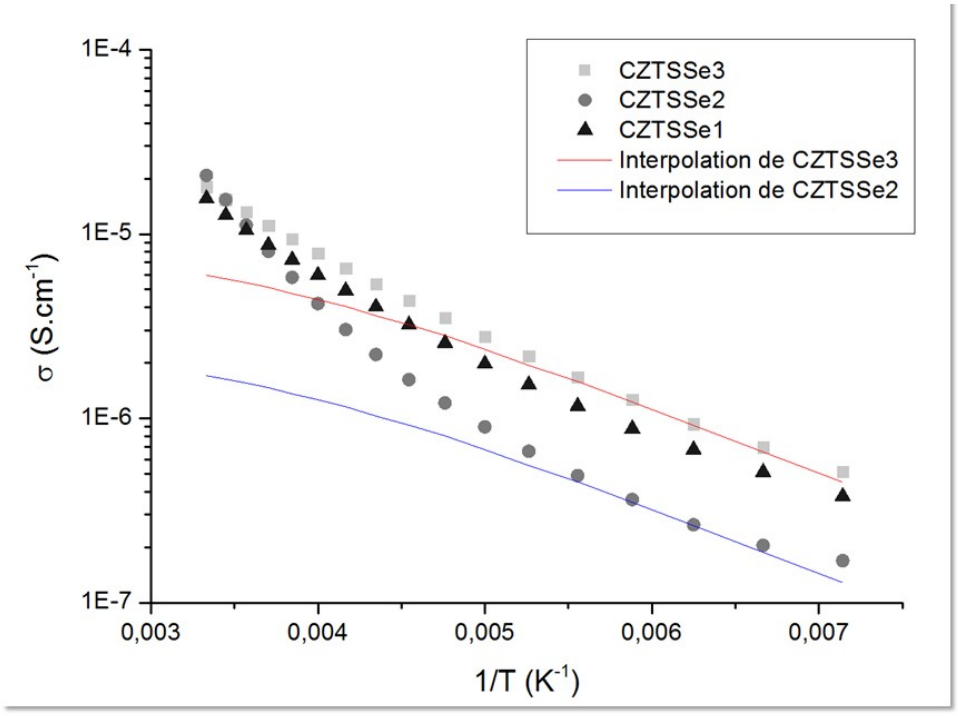


FIGURE 6.21 – Superposition des mesures expérimentales de conductance *dc* avec la courbe calculée σ_{dc} (Équation 6.39). Pour N_C =5.10^{20} cm^{-3} et deux valeurs de σ_0= 10 et 35 (en prenant d, l'épaisseur de l'absorbeur=1 μm)

le seul processus dominant. D'autres mécanismes activés en température tels que des courants de type génération-recombinaison peuvent apparaître à plus haute température. Lorsque le courant dominant reste majoritairement un courant de "dérive" dans le matériau, la contribution à plus haute température peut être modélisée en prenant en compte la conduction dans les états étendus situés en dessous du seuil de mobilité : $\sigma_{dc} = q\int_{E_m}^{\infty} \mu(E)p(E)dE$. Un bon accord est obtenu pour l'échantillon CZTSSe3 (figure 6.22) mais ne permet pas de reproduire en totalité la conductivité à haute température sur les autres échantillons.

6.5 Conclusion

Les mesures expérimentales de conductivité indiquent qu'elles suivent un régime avec une loi de puissance qui peut s'apparenter à un régime de conduction q-*dc*. Ce type de conduction est caractéristique de la présence de hopping. Cependant, les différents traitements effectués sur les mesures de conductivité expérimentale pour mettre en évidence un régime de transport par états localisés ne permettent pas de statuer sur le type de régime de hopping. Or, le comportement q-*dc* est dû à la réponse diélectrique du matériau induit par le déplacement des porteurs de charge lorsqu'ils sont soumis à des transitions entre états localisés.

Le concept de transport d'énergie a été utilisé pour décrire le transport des porteurs de charge en

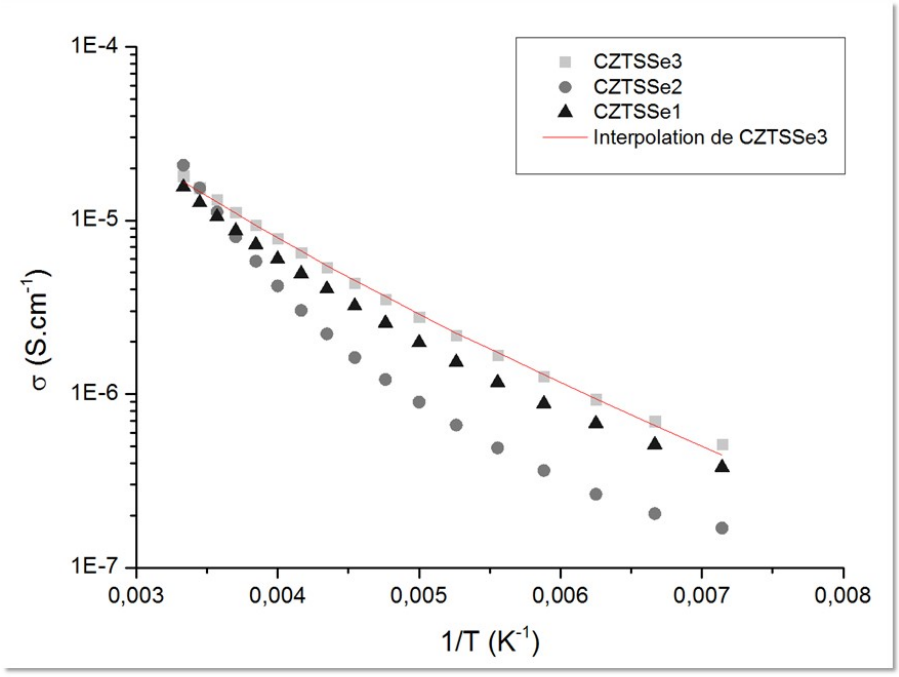


FIGURE 6.22 – Prise en compte de la conduction dans les états étendus.

présence de relaxation diélectrique. Il fait intervenir un paramètre TE qui permet d'adapter le modèle de conduction par multi-piégeage dans le cas de matériau semi-conducteur désordonné. Avec une conduction du type multi-piégeage, les porteurs de charge ne peuvent transiter qu'entre états étendus et localisés où E_m est la limite entre les deux types d'états. Dans le concept de transport d'énergie, les porteurs de charge transitent entre états localisés. Dans cette représentation, les porteurs de charge qui participent à la conduction ont tendance à être ramenés autour de TE au cours du temps et à effectuer des transitions autour de TE dans un intervalle d'énergie W_{TE}. La conductivité calculée d'un tel système se superpose à la conductivité des mesures expérimentales à basse température. Cette correspondance indique que la conduction dans le CZTSSe à basse température se fait par hopping et que les mesures expérimentales sont interpolées pour une concentration totale de défauts de 5.10^{20} cm^{-3}. Le complexe de défaut utilisé dans la DOS est constitué d'un défaut accepteur à environ 50 meV de la bande de valence et un défaut donneur à environ 50 meV de la bande de conduction pour introduire les fluctuations de potentiel. Le niveau d'énergie du défaut accepteur a été pris à 50 meV en référence à la position du défaut V_{Cu} [9]. C'est cette concentration importante du complexe de défaut qui permet la conduction par états localisés.

La conductivité *dc* de l'échantillon CZTSSe3 est bien modélisée sur l'ensemble de la gamme de température sondée. A haute température, la conductivité modélisée a la forme σ=qμp, indiquant que le type de conductivité par dérive classique est le mode de transport dominant. Les autres échantillons ne peuvent être modélisés de la même manière, ce qui laisse penser qu'à plus haute température, le régime de conduction dominant n'est pas encore déterminé.

Les mesures expérimentales ne sont toutefois pas encore expliquées intégralement. Le concept de transport d'énergie tel qu'il est décrit dans cette partie permet d'expliquer uniquement le comportement *dc*

de la conductivité. Concernant la partie *ac*, il faut recalculer une expression de l'admittance en intégrant la contribution de la relaxation diélectrique. Cela peut être fait en intégrant un déphasage complexe de la permittivité ce qui modifierait la résolution de l'équation de Poisson. Il faudrait alors déterminer la variation de la polarisation du milieu et l'intégrer au calcul.

Chapitre 7

Conclusion

7.1 Travaux réalisés

L'objectif principal des ces travaux de thèse a consisté à interpréter des mesures de caractérisation électrique réalisées sur le CZTSSe. Le CZTSSz est synthétisé par un procédé en deux étapes, où une première étape de dépôt des précurseurs sous vide est suivie d'une seconde étape de recuit sous atmosphère de sélénium. Il est caractérisé par des mesures électriques réalisées en température. Les mêmes mesures de caractérisation sont réalisées sur un échantillon de CIGS qui sert de témoin.

Les mesures de capacité en fonction de la tension effectuées sur le CIGS sont bien expliquées par le modèle usuel qui sert à les interpréter. Le comportement de la capacité du CIGS peut être expliqué par le modèle qui assimile la jonction p-n à un condensateur plan. Le profil de densité des porteurs de charge en fonction de la longueur de la zone de charge d'espace indique que la densité de porteurs décroit avec la température et passe d'environ 2.10^{16} cm^{-3} à environ 2.10^{15} cm^{-3}. Concernant le CZTSSe, la densité de porteurs ne varie pas en température et vaut environ 1.10^{15} cm^{-3}. De plus, la longueur de la ZCE sondée ne varie pas non plus, indiquant que le comportement de la capacité ne peut être expliqué par le même modèle (capacité d'un condensateur plan) utilisé classiquement pour le CIGS. Ensuite, des mesures d'admittance sont effectuées sur le CZTSSe en température. Dans le cas du CIGS, un pic sur les mesures de conductance et une marche de capacité sont observables qui indiquent la présence d'un défaut profond. Le traitement classique de la mesure qui consiste à utiliser la dynamique de remplissage des défauts pour faire correspondre la fréquence d'émission des charges par le défaut avec la fréquence du signal fonctionne convenablement dans le cas du CIGS. Un défaut profond avec une énergie d'environ 120 meV est trouvé et est attribué au défaut appelé N1. Dans le cas du CZTSSe, les mesures ne permettent pas de mettre un défaut profond en évidence sans ambiguïté. Les mesures de conductance ne présentent pas de pics tandis que les marches dans les mesures de capacité ne sont presque pas distinguables pour certains échantillons. Cependant, le traitement des mesures de capacité et notamment le calcul de sa dérivée permet de mettre en évidence des maximums qui correspondent aux fréquences d'émissions des porteurs de charge par les défauts. Une interprétation des mesures identiques à celles du CIGS permet de calculer une énergie d'activation qui varie de 91 meV à 262 meV selon les échantillons. Les allures des courbes d'admittance du CZTSSe étant très éloignées de celle du CIGS, il est vraisemblable qu'il

existe des contributions au signal d'admittance qui ne sont pas prises en compte dans le traitement utilisé classiquement de ces mesures. Le dernier type de mesure effectuée sur les échantillons de CZTSSe sont des mesures de courant en fonction de la tension sous obscurité. Les mesures effectuées sur le CIGS sont bien expliquées par le modèle de la diode idéale et sont similaires avec la littérature et ce sur l'intégralité de la gamme de température sondée. Cependant, dans le cas du CZTSSe, le modèle de la diode idéale peut décrire les échantillons seulement jusqu'à une certaine température. En dessous d'environ 200 K, le comportement du courant ne peut plus être expliqué par le même modèle. De plus, par rapport au CIGS, la résistance série du CZTSSe augmente de plusieurs ordres de grandeurs lorsque la température décroit, elle passe d'environ 1 $\Omega.cm^2$ à environ 1000 $\Omega.cm^2$. La comparaison des mesures électriques réalisées entre le CIGS et le CZTSSe nous permet de conclure que les interprétations utilisées classiquement pour analyser les mesures ne sont pas adaptées.

Afin de fournir des explications aux mesures de caractérisations électriques, nous avons choisi de nous intéresser au comportement de l'admittance. Son calcul a été repris à partir des équations classiques de transport dans les semi-conducteurs dans l'objectif de déterminer les différentes contributions qui la compose. Le calcul effectué dans les cas où seule la contribution des défauts est prise en compte met en évidence que les courbes calculées (capacité et conductance) ne s'ajustent pas aux mesures expérimentales. Ce résultat est bien sur attendu car il représente le cas des interprétations faites usuellement. Par la suite, dès que les fluctuations de potentiel sont prises en compte dans le calcul, l'ajustement s'améliore. Les fluctuations de potentiel induisent des queues de bande qui représentent des puits de potentiel pour les porteurs de charge. Pour les intégrer dans le calcul, la densité de porteurs de charge a été séparée en deux parties. La première représente les porteurs de charge libres tandis que la deuxième représente les porteurs liés dans des puits de potentiel. L'admittance est alors calculée en tenant compte de la contribution des fluctuations de potentiel. Dans ce cas, le stretching de la marche de capacité est mieux ajusté qu'avec le modèle classique qui ne prend en compte que la contribution des défauts ce qui met en évidence la présence de fluctuations de potentiel dans le CZTSSe et leur influence sur les mesures d'admittance. Il reste néanmoins des parties des mesures qui ne sont pas expliquées, notamment les allures des mesures à basse fréquence.

La résistance en volume du CZTSSe est calculée à partir de l'admittance en faisant l'hypothèse qu'elle représente la résistance série. La modélisation de cette résistance met en évidence les mêmes variations que les mesures expérimentales, c'est à dire l'augmentation de la résistance série sur plusieurs ordres de grandeur lorsque la température diminue. Le calcul de l'admittance permet également de mettre en évidence que le CZTSSe est déplété à basse fréquence et à haute température, ce qui indique que la présence d'un défaut profond accepteur unique provoque l'augmentation de la résistance série. Le défaut profond est donné avec une concentration de 3.10^{15} cm^{-3}, obtenue par l'ajustement des courbes calculées et expérimentales en présence de fluctuations de potentiel. Au vu de sa profondeur dans la bande interdite (0,28 eV), il est possible que ce défaut soit Cu_{Zn} en s'appuyant sur la valeur de l'énergie d'activation déterminée par les calculs théoriques de Chen *et al.* [9].

Les mesures de conductivité en fonction de la fréquence pour des températures comprises entre 150 K et 240 K suivent une loi de puissance q-*dc* du type $\sigma \propto \omega^{0,85}$. Ce comportement est typique de la présence de transport par hopping. Les interprétations des mesures expérimentales de conductivité *dc* en

fonction de la température ne permettent pas de discriminer les types de hopping VRH et NNH. Or, le comportement de la conductivité qui suit une loi de puissance est typique de la présence de relaxation diélectrique. Le transport dans ce cas est décrit par le transport d'énergie. Le concept repose sur le fait d'introduire un régime de conduction à travers un intervalle de mobilité pour les semi-conducteurs désordonnés en comparaison à une conduction par les bandes pour un semi-conducteur cristallin. TE est un niveau autour duquel les porteurs de charge transitent. La conductivité est calculée dans ce cas et est utilisée pour interpoler les mesures expérimentales de conductivité. Les courbes calculées et expérimentales s'ajustent lorsqu'une densité de défaut particulièrement élevée de l'ordre de 10^{20} cm^{-3} est fixée.

Le premier point important soulevé dans cette étude concerne tout d'abord la mise en évidence de fluctuations de potentiel suite à l'ajustement entre les calculs et les mesures expérimentales. Le même calcul, permet de mettre en évidence que le CZTSSe est complètement déplété à haute fréquence et basse température. Ainsi, la résistance calculée dans le volume du matériau assimilée à la résistance série montre que son augmentation de trois ordres de grandeurs en température est liée à la présence d'un seul défaut accepteur profond. Le dernier point important est la mise en évidence de transport par hopping dans le CZTSSe, décrit par le transport d'énergie. L'interpolation des mesures expérimentales permet de calculer la densité de défauts complexes d'un de nos échantillons à 5.10^{20} cm^{-3}, ce qui représente une densité de défauts élevée et compatible avec un régime de transport par hopping.

7.2 Perspectives

La conductivité *dc* des échantillons est bien interprétée à basse température par un régime de transport par hopping. Cependant, l'interpolation de la conductivité à haute température n'est pas encore résolue. Pour un échantillon, la conductivité entre 300 K et 240 K est modélisée par un régime de dérive et l'intégralité de la conductivité est expliquée sur toute la gamme de température sondée. Néanmoins, la conductivité des autres échantillons n'est pas expliquée en prenant la même forme de conductivité. Cela indique que le régime de courant dominant à haute température n'est pas encore mis en évidence et qu'il faut donc pousser les investigations pour en déterminer les contributions.

L'introduction des fluctuations de potentiel dans le calcul de l'admittance a permis de mettre en évidence leur influence sur cette grandeur. Les courbes expérimentales d'admittance n'étant pas expliquées intégralement, la contribution de la relaxation diélectrique a été étudiée. Pour l'instant seule la partie *dc* à basse température de la conductivité du CZTSSe est modélisée avec une contribution de la relaxation diélectrique. Pour observer le comportement en fréquence de cette contribution, un déphasage complexe est introduit sur la susceptibilité, pour prendre en compte la variation de permittivité induite par la relaxation diélectrique. Cette méthode est en cours de traitement.

La dernière action à mettre en oeuvre est l'interprétation des mesures C(V) par rapport au modèle du CZTSSe qui a été établi dans cette étude, notamment l'effet du champ électrique sur le mécanisme de transport par hopping.

Une fois que les mécanismes de transport sont compris, des stratégies de synthèse du CZTSSe devront être développées. Une des différences notables entre le CIGS et le CZTSSe provient de la concentration

de défauts ponctuels et complexes qui est beaucoup plus importante dans le cas du CZTSSe. Les futures stratégies de synthèse devront prendre en compte les effets de chaque type de défauts sur les propriétés des cellules photovoltaïques afin de contrôler leur formation durant la croissance du matériau.

Annexe A

Résolution de l'équation de Poisson petit signal

Pour obtenir l'expression de la capacité générale il faut repartir de l'équation de Poisson petit signal :

$$\frac{d^2\delta\psi}{dx} = -\frac{\delta\rho(x)}{\varepsilon} = -q\frac{\delta p(x) + \sum \delta n^+_{Td}(x) - \delta n(x) - \sum \delta n^-_{Ta}(x)}{\varepsilon} \tag{A.1}$$

En intégrant l'équation de Poisson petit signal une fois, l'expression suivante est obtenue :

$$\int_{x_{bulk}}^{x} \frac{d}{dx}\frac{d\delta\psi}{dx} = -\int_{x_{bulk}}^{x} \frac{\delta\rho(x)}{\varepsilon}dx \tag{A.2}$$

$$\Big[\frac{d\delta\psi}{dx}\Big]_{x_{bulk}}^{x} = -\frac{\delta Q_T(x)}{\varepsilon} = \frac{-\int_{x_{bulk}}^{x}\delta\rho(x)}{\varepsilon} = -\frac{q}{\varepsilon}\int_{x_{bulk}}^{x}\Big(\delta p(x) + \sum \delta n^+_{Td} - \delta n(x) + \sum \delta n^-_{Ta}\Big)dx \tag{A.3}$$

$$\frac{d\delta\psi}{dx} - \frac{d\delta\psi}{dx}\Big|_x = -\delta\xi(x) + \delta\xi_{bulk} = \frac{-\delta Q_T(x)}{\varepsilon} = -\frac{q}{\varepsilon}\int_{x_{bulk}}^{x}\Big(\delta p(x) + \sum \delta n^+_{Td} - \delta n(x) + \sum \delta n^-_{Ta}\Big)dx \tag{A.4}$$

avec $\overrightarrow{\xi(x)} = -\overrightarrow{grad(\psi)}$ et $\delta\xi(x_{bulk}) = -\frac{d\delta\psi}{dx}\Big|_x$

$$\varepsilon\frac{d\delta\psi}{dx} + \varepsilon\delta\xi(x_{bulk}) = \int_{x_{bulk}}^{x}\delta(\rho(x)) \tag{A.5}$$

En intégrant une seconde fois,

$$\int_{x_{bulk}}^{x}\frac{d\delta\psi}{dx}dx = -\frac{1}{\varepsilon}\int_{x_{bulk}}^{x}\delta Q_T(x)dx + (x - x_{bulk})\frac{d\delta\psi}{dx}\Big|_{x_{bulk}} = -\frac{1}{\varepsilon}\int_{x_{bulk}}^{x}\delta Q_T(x)dx + (x - x_{bulk})\xi(x_{bulk}) \tag{A.6}$$

$$\delta\psi(x) - \delta\psi(x_{bulk}) = -\frac{1}{\varepsilon}\int_{x_{bulk}}^{x}\delta Q_T(x)dx + (x - x_{bulk})\xi(x_{bulk}) \tag{A.7}$$

L'expression de la différence de potentiel est injectée dans l'expression de la capacité petit signal:

$$C(x,\omega) = \frac{\delta\sigma_T(x,\omega)}{\delta\psi(x,\omega) - \delta\psi(x_{bulk},\omega)} \tag{A.8}$$

$$C(x,\omega) = \frac{\varepsilon\delta\xi(x,\omega)}{\delta\psi(x,\omega) - \delta\psi(x_{bulk},\omega)} \tag{A.9}$$

$$C(x,\omega) = \frac{\delta Q_T(x,\omega) + \varepsilon\delta\xi(x_{bulk},\omega)}{\delta\psi(x,\omega) - \delta\psi(x_{bulk},\omega)} \tag{A.10}$$

$$C(x,\omega) = \frac{\int_{x_{bulk}}^{x}\delta\rho(x,\omega)dx + \varepsilon\delta\xi(x_{bulk,\omega)}}{-\frac{1}{\varepsilon}\int_{x_{bulk}}^{x}\delta Q_T(x)dx + (x - x_{bulk})\delta\xi(x_{bulk},\omega)} \tag{A.11}$$

Annexe B

Calcul de l'expression de C_{mes} et G_{mes}

Le déphasage liée à la distribution complexe des défauts ne se traduit pas seulement sur la valeur de δQ_t mais également sur $\delta\psi$(x) qui est de fait une grandeur complexe. Pour calculer $\delta\psi$(x), il faut repartir de l'équation de Poisson petit signal avec δf complexe.

$$\frac{d^2\delta\psi}{dx} = -\frac{\delta\rho(x)}{\varepsilon} = -q\frac{\delta p(x) + \sum \delta N_{td}^{+}(x)\delta f(x) - \delta n(x) - \sum \delta N_{ta}^{-}(x)\delta f(x)}{\varepsilon} \tag{B.1}$$

En pratique, il faut résoudre l'équation une première fois pour ω=0 pour avoir les valeurs dc des grandeurs ψ_{dc}(x), n_{dc}(x) et p_{dc}(x) :

$$n_{dc}(x) = N_C\frac{2}{\sqrt{\pi}}FD_{1/2}\Big(\frac{q(E_f(x) - E_{ga} + q\psi_{dc}(x) - E_{vn0}}{kT}\Big) \tag{B.2}$$

et

$$p_{dc}(x) = N_V\frac{2}{\sqrt{\pi}}FD_{1/2}\Big(\frac{q(E_{vn0} - E_f(x) - q\psi_{dc}(x)}{kT}\Big) \tag{B.3}$$

Concernant la partie réelle de l'équation de Poisson petit signal, elle est résolue pour ω variable, c'est à dire pour chaque valeur de ω. $\delta n(x)$ et $\delta p(x)$ s'écrient en fonction de $\delta\psi(x)$:

$$\begin{aligned}\delta n(x) = N_C\frac{2}{\sqrt{\pi}}FD_{1/2}\Big(\frac{q(E_f(x) - E_{ga} + q\psi_{dc}(x) - E_{vn0}}{kT}\Big)\\ - N_C\frac{2}{\sqrt{\pi}}FD_{1/2}\Big(\frac{q(E_f(x) - \Delta_{Va} - E_{ga} + q\psi_{dc}(x) - \delta\psi(j) - E_{vn0}}{kT}\Big)\end{aligned} \tag{B.4}$$

et

$$\begin{aligned}\delta p(x) = N_V\frac{2}{\sqrt{\pi}}FD_{1/2}\Big(\frac{q(E_{vn0} - E_f(x) - q\psi_{dc}(x)}{kT}\Big)\\ - N_V\frac{2}{\sqrt{\pi}}FD_{1/2}\Big(\frac{q(E_{vn0} - E_f(x) + \Delta_{Va} - q\psi_{dc}(x) + \psi(j)}{kT}\Big)\end{aligned} \tag{B.5}$$

Les dérivées de $\delta n(x)$ et $\delta p(x)$ par rapport à $\delta\psi(x)$ s'écrivent :

$$\frac{d\delta n(x)}{d\delta\psi} = \frac{d\delta n_{dc}(x)}{d\delta\psi_{dc}}\frac{d\delta\psi_{dc}}{d\delta\psi} - \frac{dn(x)}{d\delta\psi} \tag{B.6}$$

et

$$\frac{d\delta p(x)}{d\delta\psi} = \frac{d\delta p_{dc}(x)}{d\delta\psi_{dc}}\frac{d\delta\psi_{dc}}{d\delta\psi} - \frac{dp(x)}{d\delta\psi} \tag{B.7}$$

Dans ce cas, la résolution de l'équation est classique et une expression de $\delta\psi(x)$ peut être déduite. En connaissant $\delta\psi(x)$, $\delta n(x)$ et $\delta p(x)$ peuvent être calculés. Connaissant $\delta n(x)$ et $\delta p(x)$, $\delta f(x)$ peut être déduit et l'équation de Poisson petit signal pour la partie imaginaire s'écrit :

$$\frac{d^2\delta\psi_{im}}{dx} = -\frac{\delta\rho_{im}(x)}{\varepsilon} = -\frac{qN_{ta}^{-}(x)\delta f_{im}(x)}{\varepsilon} = -\frac{qN_{ta}}{\varepsilon}\omega\tau_t^2(x)\frac{\Big(c_n[1-f_t(x)]\delta n(x) - c_p f_t(x)\delta p(x)\Big)}{1+\omega^2\tau_t^2(x)} \tag{B.8}$$

$\delta\rho_{im}(x)$ étant indépendant de $\delta\psi_{im}$, la résolution de l'équation est simplement une double intégration. La première intégration donne : $-\frac{1}{\varepsilon}\int_{x_{bulk}}^{x}\delta\rho(x)dx = \frac{d\delta\psi(x)}{dx} - \frac{d\delta\psi(x)}{dx}\Big|_{x_{bulk}} = -\frac{\delta Q_t(x)}{\varepsilon} = \delta\zeta(x_{bulk}) - \delta\zeta(x)$

La deuxième intégration donne : $\Delta\psi = \delta\psi(x) - \delta\psi(x_{bulk}) = -\frac{1}{\varepsilon}\int_{x_{bulk}}^{x}\delta Q_t(x)dx + (x - x_{bulk})\delta\zeta(x)$

et, il a déjà été défini que :

$$\tilde{C}(x,\omega) = \frac{\delta\tilde{Q}_T(x,\omega) + \varepsilon\delta\tilde{\xi}(x_{bulk},\omega)}{\delta\psi(x,\omega) - \delta\psi(x_{bulk},\omega)} \tag{B.9}$$

L'admittance peut être écrite dans un schéma parallèle : $Y = j\omega\tilde{C} = j\omega(C_{reel} + jC_{im}) = -\omega C_{im} + j\omega C_{reel}$. Les parties réelles et imaginaires de l'admittance peuvent alors être identifiées aux grandeurs mesurées et :

$$C_{mesuree} = \Re[\tilde{C}(x)] \tag{B.10}$$

$$G_{mesuree} = -\omega\Im[\tilde{C}(x)] \tag{B.11}$$

Les expressions de la capacité mesurée et de la conductance mesurée sont donc :

$$C_{mesuree} = \Re[\tilde{C}(x)] = \Re\Big[\frac{\delta Q_{treel}(x) + \varepsilon\delta\zeta_{reel}(x,\omega) + j[\delta Q_{tim}(x) + \varepsilon\delta\zeta_{im}(x_{bulk},\omega)]}{[\delta\psi(x) - \delta\psi(x_{bulk})]_{reel} + j[\delta\psi(x) - \delta\psi(x_{bulk})]_{im}}\Big] \tag{B.12}$$

et concernant G :

$$G_{mesuree} = -\omega\Im[\tilde{C}(x)] = -\omega\Im\Big[\frac{\delta Q_{treel}(x) + \varepsilon\delta\zeta_{reel}(x,\omega) + j[\delta Q_{tim}(x) + \varepsilon\delta\zeta_{im}(x_{bulk},\omega)]}{[\delta\psi(x) - \delta\psi(x_{bulk})]_{reel} + j[\delta\psi(x) - \delta\psi(x_{bulk})]_{im}}\Big] \tag{B.13}$$

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Mme Marie-Paule Besland et M. Zakaria Djebbour d'avoir accepté d'évaluer ce travail ainsi que Mme Maarja Grossberg, M. Daniel Bellet et M. Georges Bremmond d'avoir fait parti de mon jury de thèse au titre d'examinateurs.

Je remercie ensuite mes deux directeurs de thèse, Henri Mariette et Frédérique Ducroquet ainsi que mon encadrant Louis Grenet pour l'investissement dont ils ont fait preuve sur ce projet. Plus particulièrement Louis et Frédérique, j'insiste sur les remerciements que je vous adresse car c'est grâce à votre soutien sur la durée que j'ai pu arriver jusqu'au bout de ce projet. Vous avez investi bien plus de temps que pour une personne qui aurait eu un parcours de thèse plus classique, et pour cela je vous suis très reconnaissant.

Je souhaite remercier tous les membres de l'équipe du LRME au CEA de Grenoble, Simon, Fabrice, Hélène, Pascal, Charles, Giovanni, Arnaud, Cécile, Pauline, Sébastien, Nicolas, Emmanuelle ainsi que tous ceux qui ont pu contribuer de près ou de loin à ce travail. Giovanni, Charles et Pauline, merci à vous pour le temps qu'on a passé ensemble, ce petit quelque chose en plus qui a su égailler le quotidien, ce qui nous fait venir au laboratoire avec le sourire et l'envie de passer une autre journée avec vous. Arnaud, merci à toi pour m'avoir suivi dans toutes les expériences sportives que nous avons pu faire, que ce soit sur des skis de randonnée derrière Fabrice ou bien à la course derrière Sébastien, nous avons bien donné. Hélène et Cécile, merci à vous pour toutes les soirées que nous avons passées ensemble, je me souviendrais éternellement de nos parties de billard "d'enfer". Heureusement que vous étiez tous là pour m'accompagner durant ces années.

Je remercie également tous les membres de l'IMEP avec qui j'ai travaillé et que j'ai pu voir durant mes nombreux allers-retours au cryostat de la salle de caractérisation physique, Xavier, Martine, Irina, Anne, Quentin, Lucas. Merci à vous tous pour le temps passé avec moi, les échanges constructifs et l'intérêt que vous avez porté à mon travail. Xavier, nous avons passé beaucoup de temps ensemble sur le cryostat, entre les étalonnages en température et les soucis techniques je te remercie énormément pour tout le temps investi. Irina, il y a maintenant 1 an et demi, quand je t'ai annoncé ce que j'allais faire tu m'a dit que cela allait être compliqué et que sur toutes les personnes que tu connais qui avait fait pareil, personne n'était arrivé jusqu'au bout. Tu pourras maintenant dire que tu connais quelqu'un qui l'a fait.

Je voudrais aussi remercier grandement tous les membres de mon club d'aïkido. Vous savez tous à quel point le club me tient à coeur et je vous remercie de me rendre tous ce que je vous donne pendant les cours, au sens propre comme au figuré. Victor, je voudrais t'adresser un remerciement spécial pour tout ce que nous avons partagé en aïkido.

Merci également à toute l'équipe, Pierre, Simon, Rémi, Thomas, Lucas, Amélie, Johanna, Aurore, Marc, Martin. Merci à vous pour tous les moments que nous avons passé ensemble à St Seb, les réveillons ainsi que les autres soirées et sorties. Je regrette de ne pas avoir été beaucoup présent et de ne pas m'être

investit surtout sur la fin, mais maintenant que j'ai plus de temps on va pouvoir en profiter un peu plus.

Marc, Mohamed et toute l'équipe de WLTS, je vous remercie pour cette grande aventure dans laquelle on s'est aventuré. Cela n'a pas été facile, il y a eu des hauts, des bas et parfois des très très bas. Je vous remercie d'avoir fait en sorte que je puisse finir et surtout de m'avoir donné la force de relever la tête et d'avancer malgré les difficultés. Je suis fier du chemin que nous avons fait ensemble.

A ma famille, merci à vous pour avoir été là et m'avoir soutenu jusqu'au bout. Je ne trouve pas exactement les mots pour exprimer ce que je ressens envers vous. Tout simplement merci.

Charlotte, je voudrais te dire que je suis désolé. J'ai été irritable et dur, je le sais parfaitement et pour cela je veux te dire que je le regrette. C'est pourquoi je te remercie d'autant plus de tout ce que tu as fait car tu es restée et m'a soutenu jusqu'au bout. Si tu n'avais pas été là, je ne pense pas que j'aurais pu mener ce projet à bien. Je peux te dire qu'au vu de ce qu'on a traversé, je suis extrêmement heureux de notre situation et nous allons pouvoir en profiter pendant un long moment.

Bibliographie

[1] D.C. Jordan and S.R. Kurtz. Photovoltaic degradation rates an analytical review. *Progress in photovoltaics: Research and Applications*, 21(1):12–29, 2013.

[2] A. Luque and S. Hegedus. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons, 2011.

[3] C. Roger. *Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2013.

[4] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and ED Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 45). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23(1):1–9, 2015.

[5] S. Siebentritt and S. Schorr. Kesterites a challenging material for solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(5):512–519, 2012.

[6] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, and D.B. Mitzi. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. *Advanced Energy Materials*, 4(7), 2014.

[7] A. Gerthoffer, F. Roux, F. Emieux, P. Faucherand, H. Fournier, L. Grenet, and S. Perraud. CIGS solar cells on flexible ultra-thin glass substrates: Characterization and bending test. *Thin Solid Films*, 592:99–104, 2015.

[8] W. Shockley and H.J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510–519, 1961.

[9] S. Chen, J.-H. Yang, X.-G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei. Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu2ZnSnS4. *Physical Review B*, 81(24):245204, 2010.

[10] S. Bourdais, C. Choné, B. Delatouche, A. Jacob, G. Larramona, C. Moisan, A. Lafond, F. Donatini, G. Rey, S. Siebentritt, A. Walsh, and G. Dennler. Is the Cu/Zn disorder the main culprit for the voltage deficit in kesterite solar cells? *Advanced Energy Materials*, 2016.

[11] S. Siebentritt. Why are kesterite solar cells not 20% efficient? *Thin Solid Films*, 535:1–4, 2013.

[12] J. J. Scragg. *Studies of Cu2ZnSnS4 films prepared by sulfurisation of electrodeposited precursors*. PhD thesis, University of Bath, 2010.

[13] I.D. Olekseyuk, I.V. Dudchak, and L.V. Piskach. Phase equilibria in the Cu2S–ZnS–SnS2 system. *Journal of Alloys and Compounds*, 368(1):135–143, 2004.

[14] G. Altamura. *Développement de cellules solaires à base de films minces CZTSSe*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2014.

[15] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei. Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI2 compounds. *Physical Review B*, 79(16):165211, 2009.

[16] S. Schorr. The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6):1482–1488, 2011.

[17] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei. Crystal and electronic band structure of Cu2ZnSnX4 (X= S and Se) photovoltaic absorbers: first-principles insights. *Applied Physics Letters*, 94(4):41903, 2009.

[18] P.M.P. Salomé, J. Malaquias, P.A. Fernandes, M.S. Ferreira, A.F. Da Cunha, J.P. Leitao, J.C. González, and F.M. Matinaga. Growth and characterization of Cu2ZnSn(S, Se)4 thin films for solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101:147–153, 2012.

[19] S. Chen, A. Walsh, J.-H. Yang, X.-G. Gong, L. Sun, P.-X. Yang, J.-H. Chu, and S.-H. Wei. Compositional dependence of structural and electronic properties of Cu2ZnSn(S, Se)4 alloys for thin film solar cells. *Physical Review B*, 83(12):125201, 2011.

[20] H. Katagiri, K. Jimbo, W.-S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, and A. Takeuchi. Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 517(7):2455–2460, 2009.

[21] T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, and D.B. Mitzi. Beyond 11% efficiency: characteristics of state-of-the-art Cu2ZnSn(S, Se)4 solar cells. *Advanced Energy Materials*, 3(1):34–38, 2013.

[22] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei. Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber Cu2ZnSnS4. *Applied Physics Letters*, 96(2):021902, 2010.

[23] S. Chen, L.-W. Wang, A. Walsh, X.G. Gong, and S.-H. Wei. Abundance of CuZn+ SnZn and 2CuZn+ SnZn defect clusters in kesterite solar cells. *Applied Physics Letters*, 101(22):223901, 2012.

[24] D. Han, Y.Y. Sun, J. Bang, Y.Y. Zhang, H.-B. Sun, X.-B. Li, and S.B. Zhang. Deep electron traps and origin of p-type conductivity in the earth-abundant solar-cell material Cu2ZnSnS4. *Physical Review B*, 87(15):155206, 2013.

[25] J.J. Scragg, P.J. Dale, L.M. Peter, G. Zoppi, and I. Forbes. New routes to sustainable photovoltaics: evaluation of Cu2ZnSnS4 as an alternative absorber material. *Physica Status Solidi (b)*, 245(9):1772–1778, 2008.

[26] A. Lafond, L. Choubrac, C. Guillot-Deudon, P. Deniard, and S. Jobic. Crystal structures of photovoltaic chalcogenides, an intricate puzzle to solve: the cases of CIGSe and CZTS materials. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 638(15):2571–2577, 2012.

[27] S. Delbos. Këwhile thin films for photovoltaics: a review. *EPJ Photovoltaics*, 3:35004, 2012.

[28] K. Biswas, S. Lany, and A. Zunger. The electronic consequences of multivalent elements in inorganic solar absorbers: Multivalency of Sn in Cu2ZnSnS4. *Applied Physics Letters*, 96(20):201902, 2010.

[29] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, and A.F. Da Cunha. Study of polycrystalline Cu2ZnSnS4 films by Raman scattering. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(28):7600–7606, 2011.

[30] X. Fontané, L. Calvo-Barrio, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Pérez-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 Cu2ZnSnS4 layers for solar cell applications. *Applied Physics Letters*, 98(18):181905, 2011.

[31] I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W-C. Hsu, A. Goodrich, and R. Noufi. Co-evaporated Cu2ZnSnSe4 films and devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101:154–159, 2012.

[32] L. Grenet, S. Bernardi, D. Kohen, C. Lepoittevin, S. Noël, N. Karst, A. Brioude, S. Perraud, and H. Mariette. Cu2ZnSn(S1-xSex)4 based solar cell produced by selenization of vacuum deposited precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101:11–14, 2012.

[33] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. Sartori, J. Malaquias, A.F. Da Cunha, B.-A. Schubert, J.C. González, and G.M. Ribeiro. Effects of sulphurization time on Cu2ZnSnS4 absorbers and thin films solar cells obtained from metallic precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 115:157–165, 2013.

[34] W. Ki and H.W. Hillhouse. Earth-abundant element photovoltaics directly from soluble precursors with high yield using a non-toxic solvent. *Advanced Energy Materials*, 1(5):732–735, 2011.

[35] T. Schnabel, T. Abzieher, T.M. Friedlmeier, and E. Ahlswede. Solution-based preparation of Cu2ZnSn(S, Se)4 for solar cells-comparison of SnSe2 and elemental Se as chalcogen source. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5(2):670–675, 2015.

[36] S.G. Haass, M. Diethelm, M. Werner, B. Bissig, Y.E. Romanyuk, and A.N. Tiwari. 11.2% efficient solution processed kesterite solar cell with a low voltage deficit. *Advanced Energy Materials*, 5(18), 2015.

[37] Z. Zhou, Y. Wang, D. Xu, and Y. Zhang. Fabrication of Cu2ZnSnS4 screen printed layers for solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(12):2042–2045, 2010.

[38] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, and T. Yokota. Preparation and evaluation of Cu2ZnSnS4 thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 49(1):407–414, 1997.

[39] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito, and T. Motohiro. Enhanced conversion efficiencies of Cu2ZnSnS4-based thin film solar cells by using preferential etching technique. *Applied Physics Express*, 1(4):041201, 2008.

[40] G. Zoppi, I. Forbes, R.W. Miles, P.J. Dale, J.J. Scragg, and L.M. Peter. Cu2ZnSnSe4 thin film solar cells produced by selenisation of magnetron sputtered precursors. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 17(5):315–319, 2009.

[41] D. Aaron R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, and D.B. Mitzi. Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed Cu2ZnSn(Se, S)4 solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(1):6–11, 2012.

[42] G. Brammertz, M. Buffière, S. Oueslati, H. ElAnzeery, K.B. Messaoud, S. Sahayaraj, C. Köble, M. Meuris, and J. Poortmans. Characterization of defects in 9.7% efficient Cu2ZnSnSe4-CdS-ZnO solar cells. *Applied Physics Letters*, 103(16):163904, 2013.

[43] S. Oueslati, G. Brammertz, M. Buffiere, H. ElAnzeery, O. Touayar, C. Köble, J. Bekaert, M. Meuris, and J. Poortmans. Physical and electrical characterization of high-performance Cu2ZnSnSe4 based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 582:224–228, 2015.

[44] T. Kato, N. Sakai, and H. Sugimoto. Efficiency improvement of Cu2ZnSn(S, Se)4 submodule with graded bandgap and reduced backside ZnS segregation. In *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, pages 0844–0846. IEEE, 2014.

[45] H. Sugimoto, H. Hiroi, N. Sakai, S. Muraoka, and T. Katou. Over 8% efficiency Cu2ZnSnS4 submodules with ultra-thin absorber. In *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2012 38th IEEE*, pages 002997–003000. IEEE, 2012.

[46] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S.J. Chey, and S. Guha. Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu2ZnSnS4 absorber. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21(1):72–76, 2013.

[47] T.K. Todorov, K.B. Reuter, and D.B. Mitzi. High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber. *Advanced Materials*, 22(20), 2010.

[48] S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, and D.B. Mitzi. Hydrazine-processed Ge-substituted CZTSe solar cells. *Chemistry of Materials*, 24(23):4588–4593, 2012.

[49] B. Shin, Y. Zhu, N.A. Bojarczuk, S.J. Chey, and S. Guha. Control of an interfacial MoSe2 layer in Cu2ZnSnSe4 thin film solar cells: 8.9% power conversion efficiency with a TiN diffusion barrier. *Applied Physics Letters*, 101(5):053903, 2012.

[50] C.M. Fella, Y.E. Romanyuk, and A.N. Tiwari. Technological status of Cu2ZnSn(S, Se)4 thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119:276–277, 2013.

[51] NREL. Efficiency Chart. *Nrel*, 2015.

[52] L. Grenet. Materiaux critiques dans les cellules solaires en couches minces. Technical report, 2016.

[53] O. Gunawan, T.K. Todorov, and D.B. Mitzi. Loss mechanisms in hydrazine-processed Cu2ZnSn(Se, S)4 solar cells. *Applied Physics Letters*, 97(23):3506, 2010.

[54] O. Gunawan, T. Gokmen, C.W. Warren, J.D. Cohen, T.K. Todorov, D Aaron R Barkhouse, S. Bag, J. Tang, B. Shin, and D.B. Mitzi. Electronic properties of the Cu2ZnSn(Se, S)4 absorber layer in solar cells as revealed by admittance spectroscopy and related methods. *Applied Physics Letters*, 100(25):253905, 2012.

[55] T.P. Weiss, A. Redinger, J. Luckas, M. Mousel, and S. Siebentritt. Admittance spectroscopy in kesterite solar cells: Defect signal or circuit response. *Applied Physics Letters*, 102(20):202105, 2013.

[56] T. Walter, R. Herberholz, C. Müller, and H.W. Schock. Determination of defect distributions from admittance measurements and application to Cu(In, Ga)Se2 based heterojunctions. *Journal of Applied Physics*, 80(8):4411–4420, 1996.

[57] E. Kask, T. Raadik, M. Grossberg, R. Josepson, and J. Krustok. Deep defects in Cu2ZnSnS4 monograin solar cells. *Energy Procedia*, 10:261–265, 2011.

[58] G.S. Babu, Y.B.K. Kumar, P.U. Bhaskar, and V.S. Raja. Effect of Cu/(Zn+ Sn) ratio on the properties of co-evaporated Cu2ZnSnSe4 thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(2):221–226, 2010.

[59] R. Scheer and H.-W. Schock. *Chalcogenide photovoltaics: physics, technologies, and thin film devices.* John Wiley & Sons, 2011.

[60] S.M. Sze and K.K. Ng. *Physics of semiconductor devices.* John wiley & sons, 2006.

[61] W.K. Metzger, R.K. Ahrenkiel, P. Dippo, J. Geisz, M.W. Wanlass, and S. Kurtz. Time-resolved photoluminescence and photovoltaics. In *Department of Energy Solar Energy Technologies Program Review Meeting, Denver, Colorado*, 2004.

[62] W. Shockley and W.T. Jr Read. Statistics of the recombinations of holes and electrons. *Physical Review*, 87(5):835, 1952.

[63] R.N. Hall. Electron-hole recombination in germanium. *Physical Review*, 87(2):387, 1952.

[64] D.K. Schroder. *Semiconductor material and device characterization.* John Wiley & Sons, 2006.

[65] S.S. Hegedus and W.N. Shafarman. Thin-film solar cells: device measurements and analysis. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12(2-3):155–176, 2004.

[66] E. Kask, M. Grossberg, R. Josepson, P. Salu, K. Timmo, and J. Krustok. Defect studies in Cu2ZnSnSe4 and Cu2ZnSn(Se 0.75 S 0.25) 4 by admittance and photoluminescence spectroscopy. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(3):992–996, 2013.

[67] P.A. Fernandes, A.F. Sartori, P.M.P. Salomé, J. Malaquias, A.F. Da Cunha, M.P.F. Graça, and J.C. González. Admittance spectroscopy of Cu2ZnSnS4 based thin film solar cells. *Applied Physics Letters*, 100(23):233504, 2012.

[68] E.H. Nicollian, J.R. Brews, and E.H. Nicollian. *MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology*, volume 1987. Wiley New York et al., 1982.

[69] M. Ćwil, M. Igalson, P. Zabierowski, C.A. Kaufmann, and A. Neisser. Capacitance profiling in the CIGS solar cells. *Thin Solid Films*, 515(15):6229–6232, 2007.

[70] M. Ćwil, M. Igalson, P. Zabierowski, and S. Siebentritt. Charge and doping distributions by capacitance profiling in Cu(In, Ga)Se2 solar cells. *Journal of Applied Physics*, 103(6):063701–063701, 2008.

[71] J.T. Heath, J.D. Cohen, and W.N. Shafarman. Bulk and metastable defects in CuIn1-xGaxSe2 thin films using drive-level capacitance profiling. *Journal of Applied Physics*, 95(3):1000–1010, 2004.

[72] C.-S. Jiang, R. Noufi, K. Ramanathan, J.A. AbuShama, H.R. Moutinho, and M.M. Al-Jassim. Does the local built-in potential on grain boundaries of Cu(In, Ga)Se2 thin films benefit photovoltaic performance of the device? *Applied Physics Letters*, 85(13):2625–2627, 2004.

[73] J.V. Li, S. Grover, M.A. Contreras, K. Ramanathan, D. Kuciauskas, and R. Noufi. A recombination analysis of Cu(In, Ga)Se2 solar cells with low and high Ga compositions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 124:143–149, 2014.

[74] P. Zabierowski, U. Rau, and M. Igalson. Classification of metastabilities in the electrical characteristics of ZnO/CdS/Cu(In, Ga)Se2 solar cells. *Thin Solid Films*, 387(1):147–150, 2001.

[75] X. Luo, M.M. Islam, M.A. Halim, C. Xu, T. Sakurai, N. Sakai, T. Kato, H. Sugimoto, H. Tampo, H. Shibata, S. Niki, and K. Akimoto. Defect study of Cu2ZnSn(S, Se)4 thin film with different

Cu/Sn ratio by admittance spectroscopy. In *2014 IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, pages 2366–2369. IEEE, 2014.

[76] Y. Cho, E. Lee, D.-W. Kim, S. Ahn, G.Y. Jeong, J. Gwak, J.H. Yun, and H. Kim. Influence of shunt conduction on determining the dominant recombination processes in CIGS thin-film solar cells. *Current Applied Physics*, 13(1):37–40, 2013.

[77] K. Wang, O. Gunawan, T.K. Todorov, B. Shin, S.J. Chey, N.A. Bojarczuk, D.B. Mitzi, and S. Guha. Thermally evaporated Cu2ZnSnS4 solar cells. *Applied Physics Letters*, 97(14):143508, 2010.

[78] T.P. Weiss, A. Redinger, J. Luckas, M. Mousel, and S. Siebentritt. Role of high series resistance in admittance spectroscopy of kesterite solar cells. In *2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pages 3066–3070. IEEE, 2013.

[79] M. Buffiere, G. Brammertz, S. Oueslati, H. El Anzeery, J. Bekaert, K.B. Messaoud, C. Köble, S. Khelifi, M. Meuris, and J. Poortmans. Spectral current-voltage analysis of kesterite solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(17):175101, 2014.

[80] S.G. Choi, T.J. Kim, S.Y. Hwang, J. Li, C. Persson, Y.D. Kim, S.-H. Wei, and I.L. Repins. Temperature dependent band-gap energy for Cu2ZnSnSe4: A spectroscopic ellipsometric study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 130:375–379, 2014.

[81] M. Beguwala and C.R. Crowell. Characterization of multiple deep level systems in semiconductor junctions by admittance measurements. *Solid-State Electronics*, 17(2):203–214, 1974.

[82] M.J. Romero, H. Du, G. Teeter, Y. Yan, and M.M. Al-Jassim. Comparative study of the luminescence and intrinsic point defects in the kesterite Cu2ZnSnS4 and chalcopyrite Cu(In, Ga)Se2 thin films used in photovoltaic applications. *Physical Review B*, 84(16):165324, 2011.

[83] T. Gokmen, O. Gunawan, T.K. Todorov, and D.B. Mitzi. Band tailing and efficiency limitation in kesterite solar cells. *Applied Physics Letters*, 103(10):103506, 2013.

[84] B.I. Shklovskii and A.L. Efros. *Electronic properties of doped semiconductors*, volume 45. Springer Science & Business Media, 2013.

[85] T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono. Origin of definite hall voltage and positive slope in mobility-donor density relation in disordered oxide semiconductors. *Applied Physics Letters*, 96(12):122103, 2010.

[86] T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono. Electronic structures above mobility edges in crystalline and amorphous In-Ga-Zn-O: percolation conduction examined by analytical model. *Journal of Display Technology*, 5(12):462–467, 2009.

[87] T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono. Origins of high mobility and low operation voltage of amorphous oxide TFTs: Electronic structure, electron transport, defects and doping. *Journal of Display Technology*, 5(7):273–288, 2009.

[88] D. Adler, L.P. Flora, and S.D. Senturia. Electrical conductivity in disordered systems. *Solid State Communications*, 12(1):9–12, 1973.

[89] M. Benwadih, J.A. Chroboczek, G. Ghibaudo, R. Coppard, and D. Vuillaume. Non-Arrhenius conduction due to the interface-trap-induced disorder in X-doped amorphous In-X-Zn oxides thin-film transistors. *Journal of Applied Physics*, 117(5):055707, 2015.

[90] B. Pistoulet, F.M. Roche, and S. Abdalla. ac band conductivity in compensated semiconductors with potential fluctuations. *Physical Review B*, 30(10):5987, 1984.

[91] B. Pistoulet, J.L. Robert, J.M. Dusseau, and L. Ensuque. Conduction mechanisms in amorphous and disordered semiconductors explained by a model of medium-range disorder of composition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 29(1):29–40, 1978.

[92] S.O. Kasap. *Principles of electronic materials and devices*. McGraw-Hill, 2006.

[93] A.K. Jonscher. Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32(14):R57, 1999.

[94] A.K. Jonscher. Electronic conduction in amorphous semiconductors. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 8(1):135–144, 1971.

[95] A.K. Jonscher. The universal dielectric response. *Nature*, 267:673–679, 1977.

[96] J.C. Dyre and T.B. Schrøder. Universality of ac conduction in disordered solids. *Reviews of Modern Physics*, 72(3):873, 2000.

[97] J.C. González, G.M. Ribeiro, E.R. Viana, P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, K. Gutiérrez, A. Abelenda, F.M. Matinaga, J.P. Leitao, and A.F. Da Cunha. Hopping conduction and persistent photoconductivity in Cu2ZnSnS4 thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(15):155107, 2013.

[98] J.C. González, P.A. Fernandes, G.M. Ribeiro, A. Abelenda, E.R. Viana, P.M.P. Salomé, and A.F. Da Cunha. Influence of the sulphurization time on the morphological, chemical, structural and electrical properties of Cu2ZnSnS4 polycrystalline thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 123:58–64, 2014.

[99] K.G. Lisunov, M. Guk, A. Nateprov, S. Levcenko, V. Tezlevan, and E. Arushanov. Features of the acceptor band and properties of localized carriers from studies of the variable-range hopping conduction in single crystals of p-Cu2ZnSnS4. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 112:127–133, 2013.

[100] V. Kosyak, M.A. Karmarkar, and M.A. Scarpulla. Temperature dependent conductivity of polycrystalline Cu2ZnSnS4 thin films. *Applied Physics Letters*, 100(26):263903, 2012.

[101] P. Leroux-Hugon and H. Mariette. Stochastic transfer of excitations and exhancement of the N N α-pair luminescence in GaP: N. *Physical Review B*, 30(3):1622, 1984.

[102] H. Mariette. Picosecond spectroscopy in III–V compounds and alloy semiconductors. *Physica B+ C*, 146(1-2):286–303, 1987.

[103] N.F. Mott and E.A. Davis. *Electronic processes in non-crystalline materials*. OUP Oxford, 2012.

[104] J.C. Dyre. Universal ac conductivity of nonmetallic disordered solids at low temperatures. *Physical Review B*, 47(14):9128, 1993.

[105] B.I. Shklovskii, E.I. Levin, H. Fritzsche, and S.D. Baranovskii. Hopping photoconductivity in amorphous semiconductors: dependence on temperature, electric field and frequency. *Advances in disordered semiconductors*, 3:161–191, 1990.

[106] D. Monroe. Hopping in exponential band tails. *Physical Review Letters*, 54(2):146, 1985.

Résumé

Ces travaux de thèse ont pour but d'étudier les propriétés électroniques de cellules photovoltaïques à base de couches minces de CZTSSe. L'objectif principal est d'identifier les défauts cristallographiques et de déterminer leur influence sur le fonctionnement des cellules solaires afin de mettre en oeuvre des stratégies de synthèse du CZTSSe pour le rendre compétitif par rapport aux autres matériaux en couches minces du photovoltaïque. La première phase du travail a consisté à élaborer le matériau et à l'intégrer dans une cellule solaire. Le CZTSSe est synthétisé par un procédé en deux étapes: le dépôt des précurseurs sous vide suivi d'un recuit sous atmosphère de sélénium. La deuxième phase du travail a concerné la caractérisation électrique des cellules sous obscurité. Pour cela des mesures de capacité en fonction de la tension et des mesures d'admittance sont effectuées en température. Les interprétations brutes des mesures sont menées en assimilant la cellule à une jonction n+p. Ce modèle s'avère insuffisant pour expliquer complètement les mesures expérimentales, ce qui nous a conduit, dans une troisième phase à une analyse plus détaillée. Pour cela, un calcul de l'admittance à partir des équations de base des semi-conducteurs a été développé. De cette manière, il est possible de sélectionner les contributions au signal qui sont incorporées au modèle. Initialement seule la contribution des défauts est intégrée. La prise en compte de fluctuations de potentiel améliore l'ajustement entre les données expérimentales et calculées. Toutefois une troisième composante doit être incluse pour rendre compte de la réponse diélectrique du CZTSSe. Cette composante à l'origine d'une variation en puissance de la conductivité avec la fréquence est caractéristique d'un mécanisme de hopping. L'incorporation de cette contribution dans la modélisation de l'admittance met en évidence que la conductivité dans le CZTSSe est due à un transport par états localisés, expliquant ainsi sa faible valeur.

Abstract

This PhD work aims at studying the electronic properties of thin films CZTSSe solar cells. The final purpose is to identify crystallographic defects and determine their influence on the solar cells behavior in order to improve the efficiency and make CZTSSe competitive with other thin film technologies. The first part of the work deals with the fabrication of the CZTSSe thin films and solar cells. CZTSSe is synthetized using a two step process : vacuum deposition of precursors followed by an annealing under selenium atmosphere. The second part of the PhD work is the electrical characterization of the cells in the dark. Capacitance versus voltage measurements and admittance measurements are carried out at different temperatures. The results cannot be fully explained by usual models. As a consequence, further analysis has been conducted in a third part. Admittance has been calculated based on the classical equations that describe charge carriers in semi-conductor. The first interpretation only takes into account the contribution of defects. When the influence of potential fluctuations is added to the model, the adjustment between experimental measurements and calculated data is improved. However, a third component has to be included to fit the CZTSSe dielectric response. This component, causing a power variation of the conductivity with frequency is related to hopping mechanism. Adding this contribution to the admittance calculation allows to show that the CZTSSe conductivity is dominated by a localized states transport and can explain the low conductivity value.