

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
10 décembre 2015 (10.12.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/185834 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01L 21/368 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/051425

(22) Date de dépôt international :
29 mai 2015 (29.05.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1455143 5 juin 2014 (05.06.2014) FR

(71) Déposant : IMRA EUROPE SAS [FR/FR]; 220 rue Albert Caquot, F-06560 Valbonne (FR).

(72) Inventeurs : JACOB, Alain; Résidence les Oliviers Bât. C3, 728, Chemin des 4 Chemins, F-06600 Antibes (FR). CHONE, Christophe; 327 Chemin des Campons, F-06480 La Colle Sur Loup (FR). LARRAMONA, Gerardo; 5, Cour des Miracles, Place de Provence, Garbejaire Bat. 109, F-06560 Valbonne (FR). DELATOCHE, Bruno; Résidence St. Exupéry, Carrefour G. Pompidou, F-06560 Valbonne (FR). BOURDAIS, Stéphane; "Les Colibris", 10 allée des Palmiers, F-06600 Antibes (FR). DENNLER, Gilles; 120 Chemin des Aspres, F-06550 La Roquette Sur Siagne (FR).

(74) Mandataires : DOMANGE, Maxime et al.; Cabinet Beau de Loménie, 232 Avenue du Prado, F-13008 Marseille (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avec revendications modifiées (art. 19.1))

(54) Title : METHOD FOR PREPARING A THIN ABSORBER LAYER MADE FROM SULFIDE(S) AND SELENIDE(S) OF COPPER, ZINC AND TIN, ANNEALED THIN LAYER AND PHOTOVOLTAIC DEVICE OBTAINED

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE COUCHE MINCE D'ABSORBEUR A BASE DE SULFURE(S) ET SÉLÉNIURES(S) DE CUIVRE, ZINC ET ÉTAÏN, COUCHE MINCE RECUIE ET DISPOSITIF PHOTOVOLTAÏQUE OBTENUS

(57) Abstract : The present invention provides a compact, coarse-grained crystalline thin layer of absorbing material consisting essentially of sulfide(s) and selenide(s) of Cu, Zn and Sn, with fewer defects and preferably with an improved homogeneity of composition and/or a reduced secondary phase content, by carrying out a method of double annealing, in predefined atmospheres, of a thin layer of particles of one said absorbing material made from sulfide(s) of copper, zinc and tin, preferably CZTS, deposited in the form of a hydroalcoholic dispersion of particles in which the coarse agglomerates have been eliminated, on a substrate covered with molybdenum (Mo), said thin annealed absorber layer deposited on said substrate Mo giving improved photovoltaic performances to a photovoltaic device comprising same.

(57) Abrégé : La présente invention fournit une couche mince cristallisée compacte, à gros grains, de matériau absorbeur constitué essentiellement de sulfure(s) et séléniure(s) de Cu, Zn et Sn, avec moins de défauts et de préférence avec une homogénéité de composition améliorée et/ou un contenu réduit de phases secondaires, en réalisant un procédé de double recuit dans des atmosphères définies de couche mince de particules d'un dit matériau absorbeur à base de sulfure(s) de cuivre, zinc et étain, de préférence de CZTS, déposées sous forme de dispersion hydro-alcoolique de particules dans laquelle on a éliminé les gros agglomérats, sur un substrat recouvert de molybdène (Mo), ladite couche mince d'absorbeur recuite déposée sur ledit substrat Mo conférant des performances photovoltaïques améliorées à un dispositif photovoltaïque en comprenant.



WO 2015/185834 A1

PROCEDE DE PREPARATION DE COUCHE MINCE D'ABSORBEUR A BASE
DE SULFURE(S) ET SELENIURES(S) DE CUIVRE, ZINC ET ETAIN, COUCHE
MINCE RECUITE ET DISPOSITIF PHOTOVOLTAÏQUE OBTENUS.

La présente invention concerne un procédé de fabrication de film
ou couche mince de sulfure(s) et séléniure(s) métalliques de cuivre, zinc
et étain cristallisée à gros grains déposée sur un substrat. Plus
particulièrement, la présente invention concerne un dispositif
photovoltaïque solide comprenant une dite couche de sulfure(s) et
séléniure(s) métalliques à titre de couche d'absorption.

La présente invention concerne, plus particulièrement encore :

- un procédé de recuit de couche mince d'un matériau absorbeur à
base de sulfure(s) de cuivre, zinc et étain, de préférence
contenant majoritairement un composé quaternaire CZTS (Cu-Zn-
Sn-S), notamment avec des pourcentages variables autour du
composé stœchiométrique $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, déposée sur un substrat
recouvert de molybdène (ci-après désigné par « substrat Mo »),
- une couche mince recuite ainsi obtenue d'un matériau absorbeur
à base de sulfure(s) de cuivre, zinc et étain, de préférence
contenant majoritairement un composé pentanaire CZTSSe (Cu-
Zn-Sn-S-Se), notamment avec des pourcentages variables autour
du composé stœchiométrique $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-a}\text{Se}_a)_4$, déposée sur un
substrat Mo, et
- un dispositif photovoltaïque de type comprenant un dit substrat
recouvert d'une dite couche mince d'absorption recuite.

Les dispositifs photovoltaïques du commerce sont du type silicium
(Si), ou du type couche mince d'absorbeur à base de CdTe ou de
 $\text{CuGa}_x\text{In}_y\text{Se}_2$ (dénommé CIGS). L'application principale de ces dispositifs
photovoltaïques est comme générateur photovoltaïque domestique sur
les toits des maisons. La puissance nominale typique de ces dispositifs
est de l'ordre de 1-5 kilowatts (au point de puissance maximale), pour
une surface de panneaux de l'ordre de 10 à 20 m² ce qui représente un

rendement photovoltaïque nominale typique de l'ordre de 10-15%. Le problème principal des dispositifs à base de CdTe et CIGS est celui d'utiliser certains composés à caractère toxique (tels que ceux faits à base de Te) ou d'utiliser certains éléments peu abondants (tel que l'indium, In).

Récemment, on a proposé un nouveau dispositif photovoltaïque de type couche mince, à base de composé quaternaire de sulfure de cuivre (Cu), zinc (Zn) et étain (Sn), Cu-Zn-Sn-S, communément dénommé CZTS, en remplacement du CIGS comme alternative utilisant des éléments très abondants. Le meilleur rendement photovoltaïque rapporté est de 8,4% (Shin et al. dans Prog. Photovolt. : Res. Appl., 21, 72, 2011). Une variante de ce dispositif comprend une couche mince d'absorbeur basée sur le sulfure-séléniure de cuivre, zinc et étain (nommé CZTSSe ou CZTSe), pour lequel le meilleur rendement rapporté est de 12,6% (Wang et al. Adv. Energy Mater. 2014). Toutefois, comme décrit plus loin, ces couches minces sont obtenues par des procédés inappropriés pour une industrialisation.

La structure la plus répandue de dispositif photovoltaïque basé sur le matériau absorbeur CZTS ou CZTSSe est celle du type dit substrat et comprend différentes couches plates empilées, typiquement, comprenant au moins :

- une couche conductrice optiquement transparente dite de contact avant, par exemple de type TCO (oxyde transparent conducteur), tel que l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO en anglais) ou l'oxyde de zinc dopé aluminium (AZO, en anglais), et

- une couche de composé isolant et transparent, par exemple une couche de ZnO ou $\text{ZnMg}_x\text{O}_{1-x}$, et

- une couche tampon de semi-conducteur de type n, par exemple de CdS ou In_2S_3 ou $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})$, et

- une couche dite couche d'absorption de type p, et

- une couche de matériau conducteur dite de contact arrière, par exemple une couche de métal molybdène (Mo), or (Au), graphite (C), Nickel (Ni) ou encore d'aluminium (Al), argent (Ag) ou indium (In).

5 Dans un dispositif photovoltaïque solide dit de type substrat, les couches ci-dessus sont complétées par :

- une grille métallique appliquée contre ladite couche de contact avant, constituant ainsi la face avant (côté soleil) du dispositif, et

- une couche de verre ou acier appliquée contre ladite couche de
10 contact arrière.

Des dispositifs photovoltaïques solides à structure de type substrat sont bien connus de l'Homme de l'art. Ils sont par exemple décrits dans le livre « Thin film solar cells ; fabrication, characterization and applications », édité par Jef Poortmans et Vladimir Arkhipov, Wiley
15 2007.

La différence majeure entre les différents dispositifs photovoltaïques CZTS ou CZTSSe est la procédure de fabrication. Elle n'a pas seulement une incidence sur le coût de fabrication, mais aussi elle détermine les caractéristiques morphologiques, optiques et surtout
20 électroniques de la couche, qui ont une incidence fondamentale dans la performance photovoltaïque du dispositif.

Dans l'état de l'art, on ne peut pas prédire quelle sera l'incidence d'une méthode de fabrication particulière sur les propriétés de la couche.

25 Des couches minces de CZTS ou CZTSSe ont été déposées par différents méthodes, utilisant autant des techniques de dépôt sous vide que des techniques de dépôt à pression atmosphérique, notamment en utilisant des solutions de précurseurs ou des suspensions des particules

dans des liquides. Dans la plupart de techniques on dépose une ou plusieurs couches en utilisant des précurseurs comme des métaux (Cu, Sn, Zn ou des alliages), des mélanges de sulfures et/ou séléniures d'un seul métal, des sels des métaux dissoutes (avec ou sans précurseur de soufre), ou ses combinaisons.

Dans WO 2013/172949 et WO 2013/015745, on prépare des couches recuites de particules de composés CZTS/Se à partir de dispersion de mélange de nanoparticules binaires M-S ou ternaires M-M'-S. Ces procédés ne permettent pas d'obtenir des particules de CZTS/Se de taille supérieure à 300nm.

Dans d'autres techniques on part du matériau CZTS ou CZTSSe déjà formé, comme des dispersions colloïdales, encres ou pâtes à base des particules (de taille micrométrique ou nanométrique) de CZTS ou CZTSSe (pour des dépôts liquides) ou de la poudre CZTS ou CZTSSe compactée en pastille frittée (pour des dépôts sous vide). Ces techniques pourraient permettre un meilleur contrôle de la stœchiométrie, faite lors de l'étape de fabrication des particules CZTS ou CZTSSe, et aussi elles pourraient avoir un moindre risque de présence de phases secondaires, puisque le matériau de départ est le même que celui de la fin.

Les procédés de dépôt sous vide ont le désavantage du coût de fabrication. Parmi les procédés de dépôt à pression atmosphérique, les techniques de la tournette (« spin coat », en anglais) ou l'électro-dépôt des solutions liquides de précurseurs présentent des désavantages tels qu'un temps long de dépôt, l'impossibilité d'appliquer une méthode de dépôt industrielle en continu (« roll-to-roll » en anglais), ou la difficulté de contrôler la stœchiométrie du composé absorbeur. Les techniques de pulvérisation (« spray » en anglais) ou de coulage en bande (« tape casting » en anglais) des solutions de précurseurs ou des suspensions (encres) de particules du matériau CZTS ou CZTSSe permettent un dépôt

en continu, ce qui est préférable industriellement pour réduire le temps de fabrication et augmenter la reproductibilité.

Le meilleur rendement de 12,6% cité ci-dessus avec un dispositif à base de CZTS_{Se} comme absorbeur (Wang et al. Adv. Energy Mater. 5 2014) utilise une solution de précurseurs de sels métalliques dans le solvant hydrazine, solvant qui est très toxique, et le dépôt par la technique désavantageuse dite de « spin coat ».

Dans l'article de Carter et al. dans Solar Energy Mater. Solar Cells 123 (2014) 189, un dispositif basé sur le CZTS_{Se} utilise une suspension 10 ou encre des nano-cristaux de CZTS dans le solvant hexanethiol, et un dépôt par « tape casting », suivi d'un recuit avec des vapeurs de Se. Le rendement du dispositif était de 8,4%. Le désavantage de ce procédé est le temps long de synthèse de nano-cristaux de CZTS.

Dans l'article de Cao et al. dans J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 15 15644, un dispositif basé sur le CZTS_{Se} utilise une suspension ou encre des nano-cristaux de CZTS dans le solvant hexanethiol, et un dépôt par « tape casting », suivi d'un recuit avec des vapeurs de Se. Le rendement du dispositif était de 8,5%. Le désavantage de ce procédé est le temps long de synthèse de nano-cristaux de CZTS et l'usage d'un 20 solvant toxique (l'oxyde de trioctylphosphine, TOPO) lors de cette synthèse.

Dans l'article de Zhang et al. dans Appl. Phys. Express 6 (2013) 072302, un dispositif basé sur le CZTS_{Se} utilise une suspension de 25 nanoparticules de CZTS_{Se} dans le mélange de solvants pyridine-méthanol, et un dépôt par pulvérisation, suivi d'un recuit avec des vapeurs de Se. Le rendement du dispositif a été seulement de 5,4%.

Dans d'autres publications des dispositifs CZTS ou CZTS_{Se} faits avec des suspensions de nanoparticules ou microparticules de CZTS déposées par pulvérisation ou par « tape casting », les dispositifs 30 fabriqués avec ces couches montrent une faible performance

photovoltaïque. En outre, dans plusieurs d'entre eux, les couches sont faits petits grains (de moins de 700 nm) et/ou elles sont poreuses, ce qui est une limitation pour atteindre des performances élevées.

Dans l'article de Larramona et al. dans RSC Advances 4 (2014) 14655, on a décrit une couche CZTS déposée avec une méthode de pulvérisation d'une suspension colloïdale de nanoparticules de CZTS (sans sélénium), recuite en deux étapes dans deux atmosphères différentes, donnant lieu à un rendement photovoltaïque de 5%. La méthode de fabrication de la suspension colloïdale de nanoparticules de CZTS et la méthode du dépôt sont très rapides et font usage de solvants non toxiques, notamment, des solutions hydro-alcooliques.

On connaît des dispositifs basés sur le CZTS avec remplacement partiel du soufre (S) par du sélénium (Se) dans le composé CZTS, donnant lieu au composé CZTSSe, qui garde la même structure cristalline avec une légère augmentation de la maille. Suite à ce remplacement, les propriétés d'absorption de la lumière, et le photocourant et la tension à circuit ouvert théoriques des dispositifs photovoltaïques faits avec ce composé, peuvent être modifiées sans que l'on puisse contrôler et expliquer ces modifications, et notamment prédire quel est le taux de remplacement de Se qui donnerait la meilleure performance du dispositif photovoltaïque.

Deux approches sont connues pour fabriquer des couches CZTSSe contenant du Se. L'une consiste à partir de précurseurs qui contiennent les cinq éléments, dont le Se. L'autre consiste à partir de précurseurs sans Se et soumettre la couche déposée à une seule étape de recuit en présence de vapeurs de Se à une température élevée, qui vont réagir et incorporer le Se lors de ce recuit.

L'étape de recuit de la couche peut aussi servir à faire réagir les précurseurs de sels métalliques qui ne sont pas encore sous la forme du composé CZTS ou CZTSSe, à densifier la couche, et à faire croître les grains de CZTS. L'étape de recuit sous atmosphère de Se connue de

l'état de l'art consiste typiquement en une seule étape de recuit à une température de 500-580°C, en présence de Se solide (qui dégage des vapeurs de Se une fois chaud).

Il y a eu aussi quelques publications résumées ci-après qui ont
5 proposé un recuit à deux étapes, la première étant sans Se, mais la taille des grains était bien inférieure au micron et le rendement photovoltaïque était au mieux de 7,1% pour une d'entre elles.

Dans l'article de Ki et al., Adv. dans Energy Mater. 1 (2011) 732, la couche a été déposée avec une solution de précurseurs de sels
10 métalliques (et non pas des particules du composé quaternaire CZTS ou du composé pentanaire CZTSSe) en utilisant la technique de « spin coat ». La couche a été d'abord recuite à 580°C dans le N₂, et après dans le Se à 580°C ; cependant, la taille de grain n'a pas atteint 700nm et le rendement photovoltaïque a été de 4%, avec des photo-courants
15 de moins de 25 mA/cm².

Dans l'article de Woo et al. dans Scientific Reports, 3 (2013) 3069, la couche a été déposée avec un encre à base d'un mélange de
particules Cu₂S-Zn-Sn-S commerciales de grosses tailles (typiquement supérieures à 1 micron, voire 10 microns), préalablement broyées
20 pendant 24 heures, en utilisant là encore la technique de « spin coat ». La couche a été d'abord recuite à 530°C dans une atmosphère avec H₂S, afin de sulfuriser les précurseurs, et après dans des vapeurs de Se dans un gaz porteur neutre à 500°C. Bien qu'ils aient atteints un rendement photovoltaïque de 7,1% (avec des photo-courants jusqu'à 26mA/cm²), la
25 taille de grains était inférieure à 500nm, ce qui est une limitation pour augmenter le rendement.

Dans l'article de Li et al., J. Sol-Gel Sci. Technol. 69 (2014) 260, la couche a été déposée avec une solution de précurseurs de sels
métalliques (et non pas des particules du composé quaternaire CZTS ou
30 du composé pentanaire CZTSSe) en utilisant la technique de « spin coat ». La couche a été d'abord recuite à 500°C dans le N₂, et après

dans des vapeurs de Se à 580°C; cependant, la taille de grain n'a pas atteint 500nm et elle était trop poreuse; aucun dispositif photovoltaïque n'a été fabriqué.

Les couches de CZTSSe obtenues dans ces procédés ci-dessus, ne
5 présentaient pas des propriétés satisfaisantes en termes de compacité, porosité, ou homogénéité, telles que définies ci-après ; ces couches n'étaient pas compactes, et étaient de trop grande porosité, inhomogènes, avec des grains de moins de 700nm, et/ou avec présence de défauts de recouvrement du fait du grand nombre de trous isolés
10 dans la couche.

Un problème lors du recuit de couches déposées avec des suspensions de nanoparticules est donc celui d'arriver à des couches compactes, sans porosité, et avec des tailles moyennes de grains de l'ordre au moins du 1 micron et avec une limitation des défauts de
15 recouvrement par trous isolés dans la couche de taille supérieure à 10 microns.

Un autre problème lors de la fabrication des couches d'absorbeur CZTSSe est la présence de défauts dans les grains de CZTSSe eux-mêmes, qui peuvent favoriser la recombinaison de porteurs de charge,
20 et donc diminuer la performance photovoltaïque. Dans l'état de l'art on ne sait pas bien contrôler la concentration pour diminuer ce type de défauts.

Un autre problème important lors de la fabrication des couches CZTSSe tel que décrit ci-dessus est celui de la présence indésirable des
25 phases cristallines secondaires autres que $Zn(S_xSe_{1-x})$, avec x de 0 à 1, en particulier des phases binaires et ternaires de sulfures et/ou sélénures d'un seul ou respectivement deux des métaux Cu, Zn et Sn. Dans les cas des dépôts à partir de dispersions colloïdales comprenant des particules de CZTS déjà formées, ces phases secondaires peuvent
30 apparaître à cause de réactions de décomposition du matériau lui-même ou par interaction avec le substrat lors de l'étape de recuit à haute

température. Certaines de ces phases secondaires sont suspectées de dégrader la performance photovoltaïque du fait qu'elles favoriseraient la recombinaison de porteurs de charge. Une de ces phases secondaires est le $\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ avec x de 0 à 1.

- 5 Un autre problème lors de la fabrication de couches CZTSSe est celui d'éviter de créer un nombre élevé de défauts électroniques qui dégradent la performance lorsqu'on utilise ces couches pour fabriquer des dispositifs photovoltaïques.

10 Le but de la présente invention est de fournir un procédé de fabrication des couches minces d'absorbeur pour dispositif photovoltaïque amélioré qui apportent une solution aux problèmes mentionnés ci-dessus.

15 Un but de la présente invention est de fournir des couches minces d'absorbeur pour dispositif photovoltaïque fabriquée de façon rapide, déposée avec une méthode industriellement compatible avec le dépôt sur de grandes surfaces telle que la pulvérisation, et suivie d'une méthode de recuit, produisant ainsi des couches qui sont compactes, avec un taux élevé de recouvrement du substrat, avec une très faible porosité, et avec des gros grains cristallisés et une absence de trous
20 isolés de taille supérieure à 10 microns.

25 Un autre but de la présente invention est de fournir des dispositifs photovoltaïques faits avec ces couches minces d'absorbeur pour dispositif photovoltaïque qui présentent des performances photovoltaïques améliorées, notamment de rendements photovoltaïques supérieurs à 7%, de préférence supérieurs à 8%, et des photo-courants supérieurs à 25 mA/cm², de préférence supérieurs à 30mA/cm².

On entend ici par :

- «dispersion de particules sous forme liquide», un colloïde contenant une dispersion homogène de nanoparticules dont les

dimensions vont de 2 à 500 nm, et pouvant contenir des additifs pour assurer la dispersion et faciliter le dépôt sous forme d'encre, tels que des surfactants, des agents liants, des agents de blocage de surface («capping agents» en anglais), etc. ; la stabilité d'une telle dispersion
5 homogène est due à la lenteur de la séparation des 2 phases solide et respectivement liquide ;

- « nanoparticules primaires », des nanoparticules telles qu'obtenues avant leur agrégation ou agglomération ultérieure éventuelle sous forme d'agrégat de plus grande taille de plusieurs
10 nanoparticules primaires entre elles ;

- « couche dense » ou « couche compacte », une couche recuite constituée de gros grains accolés en contact direct entre eux, au moins sur une partie de leur surface externe, et dont le taux de recouvrement de la surface du substrat par le dépôt est de plus de 98%, et dont la
15 couche présente une porosité inférieure à 10%, idéalement ne présentant pas de porosité apparente ;

- « porosité », le pourcentage de volume vide entre lesdits gros grains accolés au sein de la couche

- « gros grains », des particules de taille moyenne supérieure ou
20 égale à 700nm, plus particulièrement, une taille moyenne de l'ordre de 1 μ m ou supérieur, résultant de la croissance desdites nanoparticules lors de l'étape de traitement thermique;

- « une couche avec peu ou pas de phases secondaires cristallines », une couche dont l'aire des pics principaux du DRX correspondant aux dites phases secondaires cristallines est inférieure à
25 1/50 à l'aire du pic principal de la phase cristalline pentanaire CZTSSe par mesure quantitative par DRX (Diffraction par Rayon X) ; et

- « composition homogène », une couche ne comportant pas de zone dont la composition en composition atomique élémentaire tel que

constatée par cartographie EDX soit nettement différenciée par rapport à la composition moyenne de la couche.

Pour ce faire, la présente invention fournit une méthode qui consiste à préparer une couche mince de CZTS_{Se} par un procédé de dépôt à partir d'une dispersion hydro-alcoolique colloïdale de nanoparticules de composé quaternaire CZTS (sans Se) de petites tailles, dans laquelle on a éliminé les agglomérats de nanoparticules primaires de taille d'agglomérat supérieure à 10 μm , de préférence de taille supérieure à 5 μm , déposée à pression atmosphérique, par exemple par pulvérisation ou par impression, la couche ainsi déposée étant ensuite recuite avec deux étapes de recuit dans des atmosphères différentes : une première étape de recuit dans une atmosphère inerte (tel que l'azote, N_2 , ou l'argon, Ar), et une deuxième étape de recuit dans une atmosphère d'un gaz porteur inerte contenant des vapeurs de Se et pouvant aussi contenir de vapeurs d'un composé de Sn, de préférence du SnS .

Ce procédé de recuit peut être réalisé avec les deux étapes de recuit bien différenciées, avec un cycle de refroidissement entre les deux et éventuellement un changement d'appareil de recuit, ou bien, dans un seul appareil de recuit, avec changement d'atmosphère pendant que la couche est encore dans l'intervalle de température élevée.

Plus précisément, la présente invention fournit un procédé de fabrication d'une couche mince de matériau absorbeur composé essentiellement de sulfure(s) et séléniure(s) de Cu, Zn et Sn, avec des pourcentages atomiques des trois métaux Cu, Zn et Sn pouvant varier dans l'intervalle de $x=40$ à 60% pour le Cu et $y=15$ à 35% pour le Zn et $z=15$ à 35% Sn, avec $x+y+z=100\%$, avec un pourcentage atomique de Se en remplacement du S pouvant varier dans l'intervalle de 5% à 100%, de préférence de 30 à 90%, sous forme de composé pentanaire Cu-Zn-Sn-S-Se, ci-après désigné par un composé CZTS_{Se}, à gros grains cristallins de tailles moyennes d'au moins 700nm, ladite couche mince

d'absorbeur étant déposée sur un (ou des) matériau(x) en couche(s) formant un substrat, dans lequel on réalise les étapes successives suivantes :

1) on dépose une couche à l'aide d'une dispersion de particules, sous forme de liquide, lesdites particules étant des nanoparticules de sulfure(s) de Cu, Zn et Sn, contenant majoritairement des nanoparticules de composés quaternaires Cu-Zn-Sn-S (CZTS), sur une couche de molybdène (Mo) d'un dit substrat recouvert d'une couche de molybdène (Mo), et

2) on réalise un traitement thermique de recuit de ladite couche déposée sur ledit substrat, à une température maximale d'au moins 300°C, de préférence au moins 450°C, pour obtenir une cristallisation et une croissance des nanoparticules,

caractérisé en ce que :

à l'étape 1), on dépose une couche à l'aide d'une dispersion hydro-alcoolique colloïdale de particules, lesdites particules comprenant des nanoparticules primaires majoritairement de composés quaternaires de sulfure(s) de Cu, Zn et Sn de tailles inférieures à 100 nm, dans laquelle on a éliminé les agglomérats de nanoparticules primaires de taille d'agglomérat supérieure à 10 μm , de préférence de taille supérieure à 5 μm , déposée à pression atmosphérique, sous forme de liquide par pulvérisation ou par impression,

- à l'étape 2), ledit traitement thermique comprend deux étapes de recuit dans des atmosphères différentes suivantes successives, pour obtenir des gros grains cristallins de tailles moyennes d'au moins 700nm, sur une épaisseur de 1 à 5 μm , de préférence de 1 à 3 μm , à savoir:

- une première étape de recuit dans une atmosphère de gaz neutre tel que l'azote (N_2) ou l'argon (Ar), et

- une deuxième étape de recuit dans une atmosphère de gaz neutre tel que l'azote (N_2) ou l'argon (Ar) contenant des vapeurs de Se, de préférence contenant en outre des vapeurs d'un composé de Sn comme spécifié ci-après.

5 La présente invention fournit des couches minces d'absorbeur de CZTSSe compactes, à grand taux de recouvrement, et avec des gros grains cristallisés, avantageuses par rapport à des couches fabriquées utilisant d'autres méthodes qui utilisent des solutions ou des suspensions et d'autres procédés de recuit où la taille de grains n'arrive
10 pas à 700nm, sans ou avec peu de phases secondaires, et dont les rendements photovoltaïques sont supérieurs à 7%, voire supérieures à 8%, et des photo-courants supérieurs à 25mA/cm^2 , voire supérieurs à 30mA/cm^2 .

En outre, ces couches minces et compactes d'absorbeur de
15 CZTSSe sont préparées par un procédé rapide, n'utilisant pas des solvants toxiques, et industriellement compatible pour un dépôt sur de grandes surfaces.

Le composé CZTSSe est constitué au moins majoritairement, de préférence essentiellement, de sulfure(s)-sélénure(s) de Cu, Zn et Sn
20 sous forme de composé pentanaire Cu-Zn-Sn-S-Se, avec des pourcentages atomiques indiqués ci-dessus, le composé stœchiométrique dont les pourcentages atomiques Cu:Zn:Sn sont de 50:25:25 correspondant au composé $\text{Cu}_2\text{SnZn}(\text{S}_{1-p}\text{Se}_p)_4$ (p variant de 0,05 à 1) n'étant pas nécessairement la meilleure composition du point
25 de vue qualité photovoltaïque.

A l'étape 1), on entend par « nanoparticules de sulfure(s) de Cu, Zn et Sn, contenant majoritairement des nanoparticules de composés quaternaires Cu-Zn-Sn-S (CZTS), un taux de composés quaternaires d'au
30 moins 70%, de préférence au moins 90%, le reste étant constitué de nanoparticules binaires M-S ou ternaires M-M'-S, M et M' étant Cu, Zn ou Sn.

Ledit « matériau absorbeur de sulfure(s)-séléniure(s) de Cu, Zn et Sn », est constitué essentiellement de Cu, Zn et Sn et S et Se, le composé pouvant contenir un petit pourcentage de pas plus de 4% (pourcentages atomiques) d'impuretés provenant d'autres éléments tels
5 que Na et Cl ou autres provenant de l'utilisation de précurseurs de dites particules de sulfures métalliques telles que particules de CZTS, dans le procédé de préparation de la suspension et/ou provenant du substrat et/ou l'enceinte du dépôt ou du recuit dans laquelle la fabrication a été réalisée.

10 La couche de CZTSSe obtenue est une « couche dense » ou «couche compacte», telle que définie ci-dessus, et présente peu de trous de plus de 10µm de taille, typiquement moins de 10 trous par cm².

Lesdits « gros grains » sont des particules de taille moyenne supérieure ou égale à 700 nm, plus particulièrement, une taille moyenne
15 de l'ordre de 1 µm ou supérieur, résultant de la croissance desdites nanoparticules du colloïde précurseur lors de l'étape de traitement thermique.

La couche a « peu ou pas de phases secondaires cristallines » puisque l'aire des pics principaux du DRX correspondant aux dites
20 phases secondaires cristallines est inférieure à 1/50 à l'aire du pic principal de la phase cristalline pentanaire CZTSSe par mesure quantitative par DRX (Diffraction par Rayon X). Exception est faite de la phase secondaire Zn(S_xSe_{1-x}), dont la présence est plus tolérable que les autres phases secondaires.

25 La couche a une « composition homogène » tel que constatée par cartographie EDX qui ne montre pas des zones nettement différenciées par rapport à la composition moyenne de la couche, sauf éventuellement quelques zones plus riches en Zn, du fait de la présence de la phase secondaire Zn(S_xSe_{1-x}).

La méthode selon cette invention s'est avérée efficace pour arriver à une morphologie de la couche appropriée (gros grains, recouvrement élevé), et à une performance améliorée du dispositif photovoltaïque correspondant.

5 Plus particulièrement, à l'étape 2), on réalise une deuxième étape de recuit dans une atmosphère de gaz neutre tel que l'azote (N_2) ou l'argon (Ar) contenant des vapeurs de Se, et contenant des vapeurs d'un composé de Sn, de préférence le SnS. On entend ici par « composé de Sn » un composé pluri-atomique contenant du Sn tel que le Sn métal, le
10 SnS, le SnS_2 , le SnSe, le $SnSe_2$, et autres.

La mise en œuvre de ces composés de Sn, qui se vaporisent très peu, ne joue pas sensiblement sur le taux de remplacement de S par Se dans le composé CZTSSe, mais influe favorablement sur les propriétés photovoltaïques. Ces composés de Sn se vaporisent très peu car leur
15 pression partielle de vapeur saturante est inférieure à 0,1 Pa (1 microbar). La présence d'un composé de Sn en plus de Se peut limiter le risque d'une petite perte de Sn de la couche et le risque de l'accroissement des défauts électroniques liés à cette perte.

Avantageusement, dans la deuxième étape de recuit, on vaporise
20 l'élément Se à partir dudit élément solide en excès, et le cas échéant le composé de Sn, de préférence SnS, à partir de dit composé solide en excès.

Plus particulièrement, dans la deuxième étape de recuit, on vaporise l'élément Se de manière à atteindre une pression partielle de
25 vapeur de Se de 100 à $3 \cdot 10^4$ Pa (de 0,001 à 0,3 bar), de préférence de $1 \cdot 10^3$ à $5 \cdot 10^3$ Pa (de 0,01 à 0,05 bar), et le cas échéant on vaporise le composé de Sn de manière à atteindre une pression partielle entre 10% et 100% de sa pression de vapeur saturante à la température de recuit pour l'intervalle de températures de 450 à 600°C, de préférence entre
30 10^{-6} et 0,1 Pa pour le composé SnS.

La pression partielle de vapeur de Se conditionne le taux de remplacement de S par le dit élément Se, lequel taux croit avec la valeur de dite pression partielle.

La pression partielle de vapeur de Se de 100 à $3 \cdot 10^4$ Pa (de $0,001$ à $0,3$ bar) correspond à un taux de remplacement du S par Se dans le CZTS de 5% à 100% .

La pression partielle de vapeur de Se de $1 \cdot 10^3$ à $5 \cdot 10^3$ Pa (de $0,01$ à $0,05$ bar) correspond à un taux préféré de remplacement du S par Se dans le CZTS de 30% à 90% .

Plus particulièrement, on met en œuvre un refroidissement entre les deux étapes recuits et/ou un changement d'appareil de recuit, ou bien, dans un seul appareil de recuit, avec changement d'atmosphère pendant que la couche est encore dans l'intervalle de température élevée.

Plus particulièrement, la température maximale pour les deux première et deuxième étapes de recuit est de 450 à 600°C , de préférence de 500 à 590°C , et la durée du traitement à ladite température maximale est de 10 à 120 minutes, et notamment la durée de la montée en température jusqu'à la température maximale est de préférence de 15 à 60 minutes.

Plus particulièrement encore, on réalise une étape intercalaire de refroidissement, de préférence jusqu'à température ambiante, entre les première et deuxième étapes de recuit, et de préférence la durée de la montée en température jusqu'à la température maximale lors desdites première et deuxième étapes de recuit étant de 30 à 60 minutes.

De préférence, ladite dispersion de particules est une dispersion colloïdale hydro-alcoolique liquide de nanoparticules primaires de tailles de 2 à 50 nm, de préférence inférieures à 30 nm, notamment de 3 à 20 nm, dans laquelle on a éliminé les agglomérats de nanoparticules

primaires de taille d'agglomérat supérieure à 10 μm , de préférence de taille supérieure à 5 μm , et pouvant contenir un pourcentage atomique d'un élément alcalin ou alcalino-terreux, de préférence le Na, inférieur à 4% en pourcentage atomique.

- 5 La diminution des agrégats de grosses tailles par l'élimination des agrégats ou agglomérats de nanoparticules primaires de taille d'agglomérat supérieure à 10 μm , de préférence de taille supérieure à 5 μm , se traduit par une meilleure compacité de la couche avec une diminution des trous de tailles supérieure à 10 μm et un meilleur
- 10 rendement photovoltaïque. Cette élimination peut se faire par retraits des agglomérats par séparation en fonction de la taille, notamment par filtration ou centrifugation à basse vitesse (inférieure à 700g), ou par casse des agglomérats par lyse mécanique, notamment par agitation vigoureuse par broyage à billes, ou par lyse physique, notamment par
- 15 traitement physique par ultrasons. Dans le cas desdits agglomérats, leur taille est en rapport avec leurs poids c'est pourquoi, on peut mettre en œuvre une séparation par centrifugation.

- Plus particulièrement, ladite dispersion colloïdale consiste en desdites nanoparticules en dispersion dans un solvant de dispersion
- 20 consistant dans une dispersion aqueuse, alcoolique ou hydro-alcoolique de nanoparticules, ledit alcool de ladite solution présentant une température d'ébullition inférieure à celle de l'eau, de préférence ledit solvant de dispersion consistant de préférence en un mélange eau/éthanol.

- 25 L'obtention de nanoparticules primaires de plus petites tailles dispersées dans les solvants aqueux et/ou alcooliques de la présente invention est avantageux pour obtenir non seulement, dans un premier temps un colloïde stable sans ajout de ligand mais aussi dans un second temps un film homogène à gros grains cristallisés sans impuretés
- 30 résiduelles de ligands organiques dans le procédé de fabrication décrit ci-après.

De préférence encore, ladite dispersion colloïdale est préparée en réalisant les étapes successives suivantes dans lesquelles :

- a) on réalise une première solution aqueuse, alcoolique ou hydro-alcoolique de précurseurs de sulfures consistant dans un (ou des) sel(s) métallique(s) de sulfure(s), autres que des sels de cuivre, zinc et étain, de préférence dans de l'eau, ledit sel métallique de sulfure(s) étant de préférence un sel alcalin ou alcalino-terreux, de préférence encore un sel de sodium ou potassium, et
- b) on réalise une deuxième solution de précurseurs de cuivre, zinc et étain, autres que des sulfures de cuivre, zinc et étain, en solution dans un solvant comprenant de l'acétonitrile pur ou en mélange avec de l'eau et/ou un alcool, de préférence autre que le méthanol, ledit sel de cuivre, zinc et étain étant de préférence un halogénure, de préférence encore un chlorure, et
- c) on mélange à pression atmosphérique et température ambiante les 2 dites première et deuxième solutions de précurseurs jusqu'à obtenir une dispersion colloïdale brute, et
- d) on sépare la partie solide de ladite dispersion colloïdale de l'étape c), de préférence par centrifugation à au moins 8000g, pour obtenir un précipité du solide après retrait du surnageant liquide, et
- e) on rince le précipité solide obtenu à l'étape d) en y versant un solvant aqueux, d'acétonitrile, alcoolique ou hydro-alcoolique pour réformer une dispersion colloïdale, l'alcool de ladite dispersion colloïdale alcoolique ou hydro-alcoolique étant de préférence de l'éthanol, et
- f) on sépare à nouveau le précipité solide de ladite dispersion colloïdale de l'étape e), de préférence par centrifugation à au moins 8000g, pour obtenir, après retrait du surnageant liquide, un précipité rincé sous forme de pâte humide, et

g) de préférence, on réitère une ou plusieurs fois, les étapes e) et f) de rinçage du colloïde, par centrifugation puis une ré-dispersion dans un solvant aqueux, alcoolique ou hydro-alcoolique et

h) on élimine les éventuels agglomérats de nanoparticules primaires de tailles d'agglomérat supérieure à 10 μm , de préférence de tailles supérieures à 5 μm , par technique de séparation en fonction de la taille, par filtration ou de préférence centrifugation à basse vitesse, de moins de 700g, ou par lyse mécanique, de préférence par broyage, ou par lyse physique, de préférence par traitement aux ultra-sons.

10 Selon la présente invention, dans le procédé de préparation de la dispersion colloïdale, on réalise donc la préparation préalable à température ambiante ou nécessitant un chauffage réduit de deux solutions séparées de précurseurs à base de sels de Cu, Zn et Sn et respectivement de sulfure avec des solvants différents, sans ajout de
15 ligand, notamment aux étapes a) et b), et leur mélange à température réduite notamment à température ambiante et pression atmosphérique tel que défini aux étapes a) à c).

On entend ici par « ligand », une molécule organique apte à se lier et/ou à complexer un ou plusieurs des métaux Cu, Zn ou Sn,
20 notamment une molécule organique substituée par au moins un groupe choisi parmi les groupes amine ($-\text{NH}_2$), thiol ($-\text{SH}$), amide ou thioamide, notamment $-\text{CONH}_2$ ou $-\text{CSNH}_2$, et/ou des groupes d'acide organique tels que le groupe acide carboxylique $-\text{COOH}$ ou un groupe acide phosphorique, notamment $-\text{PO}_3\text{H}_2$.

25 Une dispersion colloïdale stable à température ambiante obtenue sans ajout de ligand comprend moins d'impuretés résiduelles, ce qui contribue à améliorer la qualité d'un film obtenu après dépôt de la dispersion colloïdale et recuit de la couche résultante comme décrit ci-après. En particulier, ceci contribue à obtenir un film continu cristallisé
30 à gros grains et plus homogène avec de meilleures performances photovoltaïques.

De préférence, à l'étape g) on met en œuvre un solvant de dispersion consistant dans une dispersion aqueuse, alcoolique ou hydro-alcoolique, l'alcool de ladite solution alcoolique ou hydro-alcoolique étant un alcool non toxique présentant une température d'ébullition inférieure à la température d'ébullition de l'eau, de préférence de l'éthanol ou propanol, de préférence encore consistant en un mélange eau/éthanol.

Ces solvants de dispersion ont été sélectionnés pour leur propriété de dispersion des nanoparticules (concentration, stabilité du colloïde, viscosité, non toxicité), permettant de former un colloïde liquide, homogène et stable avec des nanoparticules de petites tailles, qui ne précipitent pas naturellement à température ambiante avant au moins 24 heures, et peuvent être déposées par pulvérisation (viscosité, pression de vapeur et température d'évaporation) dans des conditions optimales afin d'obtenir un film continu, homogène et sans impuretés tel que décrit ci-après.

Un alcool présentant un point d'ébullition inférieur à celui de l'eau est avantageux car dans un procédé de fabrication de film obtenu par dépôt, par pulvérisation et recuit de la dispersion colloïdale sur un substrat tel que décrit ci-après, lors du contact de la solution colloïdale sur la plaque chaude du substrat, il y a évaporation des solvants et, il apparait préférable que l'alcool s'évapore avant l'eau pour écarter les risques de contamination résiduel en carbone provenant dudit alcool au sein dudit film.

L'éthanol et le propanol sont préférés du fait de leur miscibilité totale dans l'eau, outre leur température d'ébullition inférieure à celle de l'eau (et pression de vapeur supérieure à celle de l'eau).

On définit la température ambiante utilisée pour la préparation des solutions ainsi que lors du mélange des étapes a) à c) comme étant une température comprise entre 0°C et 50°C, de préférence de 20 à 40°C.

Ce procédé de préparation de dispersion colloïdale est donc particulièrement avantageux en ce que :

- il est réalisé à température réduite notamment à température ambiante et pression atmosphérique,

5 - il est quasi instantané et fournit un colloïde homogène et stable, et

- il permet la mise en œuvre de solvant aqueux en l'absence de solvant toxique et/ou de ligand organique à liaison covalente, et

10 - l'acétonitrile n'est pas un solvant dangereux ou toxique et permet de protéger les atomes des cations métalliques contre l'oxydation ou contre l'hydrolyse des précurseurs et/ou des particules formées, sans être engagé dans une liaison covalente contrairement à un ligand.

15 La rapidité de la réaction à l'étape c), typiquement réalisée dans un laps de temps inférieur à une minute, même inférieur à 5 secondes, est la conséquence de l'absence de ligand complexant et liant dudit métal et de la présence concomitante de précurseur sulfure.

20 Cette rapidité de réaction des précurseurs à l'étape c), contribue à obtenir des nanoparticules de plus petites tailles, les nanoparticules n'ayant pas le temps de grandir les unes au dépend des autres.

D'autre part, les concentrations élevées et les petites tailles des nanoparticules confèrent une plus grande stabilité du colloïde de nanoparticules obtenues à l'étape c), celles-ci restant stable au moins 24h voire deux jours à température ambiante.

25 La dispersion colloïdale obtenue permet en outre d'obtenir un film de sulfure(s) de Cu, Zn et Sn cristallin(s) à gros grains conformément au but de la présente invention après dépôt et recuit d'une couche de nanoparticules de sulfure(s) de Cu, Zn et Sn sur un substrat.

Ce procédé de préparation de dispersion colloïdale est particulièrement avantageux en ce que :

- il est réalisé à température ambiante et pression atmosphérique,
- il est quasi instantané et fournit un colloïde stable,
- 5 - il permet la mise en œuvre de solvant aqueux en l'absence de solvant toxique et/ou de ligand organique à liaison covalente,
- 10 - l'acétonitrile n'est pas un solvant dangereux ou toxique et permet de protéger les atomes des cations métalliques contre l'oxydation ou contre l'hydrolyse des précurseurs et/ou des particules formées, sans être engagé dans une liaison covalente contrairement à un ligand, et
- 15 - les sous-produits de réaction sont plus facilement dissous et éliminés à l'aide d'un nombre d'étapes de rinçage moindre avec des solvants de rinçage aqueux, alcoolique ou hydro-alcoolique.
- 20 La dispersion colloïdale obtenue est stable et permet en outre d'obtenir un film de sulfure(s) métallique(s) cristallin(s) compacte à gros grains conformément au but de la présente invention après dépôt et double recuit d'une couche de nanoparticules de sulfure(s) de Cu, Zn et Sn sur un substrat.
- 25 De préférence encore, dans le procédé de préparation de la dispersion colloïdale:
 - à l'étape a), on réalise une dite première solution aqueuse de NaSH, et
 - à l'étape b), on réalise une dite deuxième solution contenant CuCl₂, ZnCl₂ et SnCl₄ dans de l'acétonitrile en mélange avec de l'eau, de préférence dans un rapport volumique acétonitrile/eau d'au moins 50/50, ou de préférence encore de l'acétonitrile pur, et

- à l'étape c), on obtient des nanoparticules de sulfure(s) de Cu, Zn et Sn, de préférence de composé CZTS de taille de 3 à 20 nm.

Plus particulièrement encore, à l'étape 1), on pulvérise une dite dispersion hydro-alcoolique colloïdale, à laquelle on fait subir un traitement de séparation en fonction de la taille par filtration ou de préférence centrifugation, ou un traitement de lyse physique ou mécanique des agglomérats de nanoparticules primaires, pour enlever ou respectivement casser les agglomérats de tailles d'agglomérat supérieure à 10 μm , de préférence la pulvérisation se faisant avec un gaz porteur constitué d'un gaz sans oxygène, de préférence un gaz neutre, de préférence encore de l'azote, à pression atmosphérique et à une température de substrat porté à au moins 100°C, pour former sur un dit substrat, une couche d'épaisseur de 1 à 15 μm de préférence d'environ 1 à 10 μm avant recuit.

Avantageusement, ledit substrat est un substrat destiné à être recouvert d'une couche d'absorption de semi-conducteur de type p dans un dispositif photovoltaïque solide.

Plus particulièrement, ledit substrat est constitué d'une couche de verre ou d'acier recouvert d'une couche dite de contact arrière constituée d'une couche de molybdène, utile dans un dispositif photovoltaïque solide de type substrat.

Dans un dispositif photovoltaïque solide dit de type substrat, les couches ci-dessus sont complétées par :

- une grille métallique appliquée contre ladite couche de contact avant, constituant ainsi la face avant (côté soleil) du dispositif, et

- une couche de verre ou acier appliquée contre ladite couche de contact arrière.

La présente invention fournit également une couche mince et compacte de matériau absorbeur à base de particules de sulfure(s)-

sélénure(s) de cuivre, zinc et étain, composée essentiellement de sulfure(s)-sélénure(s) de Cu, Zn et Sn avec des pourcentages atomiques des trois métaux Cu, Zn et Sn pouvant varier dans l'intervalle de $x=40$ à 60% pour le Cu et $y=15$ à 35% pour le Zn et $z=15$ à 35% Sn, avec $x+y+z=100\%$, avec un pourcentage atomique de Se en remplacement du S pouvant varier dans l'intervalle de 5% à 100% , de préférence de 30 à 90% , de composition homogène composée essentiellement de CZTSSe, à gros grains cristallins de tailles moyennes d'au moins 700nm , de préférence au moins $1\text{ }\mu\text{m}$, accolés en contact direct entre eux, ladite couche mince d'absorbeur d'épaisseur de 1 à $5\text{ }\mu\text{m}$, de préférence de 1 à $3\text{ }\mu\text{m}$, ladite couche mince compacte de matériau absorbeur étant déposée sur une couche de molybdène d'un substrat, de préférence du verre, recouvert d'une dite couche de molybdène, obtenu par le procédé selon l'invention.

Plus particulièrement encore, ladite couche mince de matériau absorbeur selon l'invention est une couche compacte déposée sur ledit substrat de sorte que le taux de recouvrement de la surface du substrat par ladite couche est de plus de 98% , et présente une porosité inférieure à 10% , de préférence une porosité inférieure à 1% et ne contient pas plus de 10 trous de plus de $10\text{ }\mu\text{m}$ par cm^2 .

Cette propriété de recouvrement de la surface du substrat obtenu par le procédé selon l'invention, avec un taux de recouvrement supérieur à 98% , est originale et avantageuse en ce qu'elle évite le contact direct entre les deux couches adjacentes au film et permet ainsi d'éviter les courts circuits électriques du dispositif photovoltaïque.

On comprend que le taux de recouvrement inférieur à 100% résulte de ce que des espaces vides ouverts peuvent subsister entre les parties des surfaces externes des grains non en contact entre elles du fait que les grains adjacents sont accolés en contact direct sur une partie seulement de leur surface externe.

Ladite couche mince de matériau absorbeur est de composition homogène est constituée essentiellement de gros grains cristallins de CZTSSe accolés en contact direct entre eux et ne contient pas ou peu de phases secondaires cristallines autre que la phase $\text{Zn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$, en particulier pas de sulfures et/ou séléniures de seulement un ou deux métaux choisis parmi Cu, Zn et Sn autre que la phase $\text{Zn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$, notamment pas ou peu de $\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ avec x de 0 à 1.

La présente invention fournit également un dispositif photovoltaïque comprenant une couche d'absorption constituée d'une couche mince de matériau absorbeur déposée sur un substrat selon l'invention.

Plus particulièrement, la présente invention fournit un dispositif photovoltaïque selon l'invention comprenant des couches successivement empilées :

- un substrat, de préférence du verre sodo-calcique, recouvert d'une fine couche conductrice de molybdène servant de couche contact électrique arrière,

- une dite couche mince de matériau absorbeur, constituée essentiellement de CZTSSe,

- une dite couche tampon, de préférence une couche faite à base de sulfure de cadmium CdS,

- une couche transparente conductrice de contact avant, de préférence une couche d'une première couche de ZnO dite intrinsèque (non-dopée), recouverte d'une couche conductrice transparente, de préférence d'oxyde d'indium dopé étain (ITO en anglais) ou d'oxyde de zinc dopé aluminium (AZO, en anglais), et

- des fins collecteurs métalliques sur ladite couche transparente de contact électrique face avant, à savoir, une grille métallique (d'aluminium, nickel et/ou argent).

D'autres caractéristiques qui avantagent la présente invention apparaîtront à la lumière des exemples détaillés de réalisation qui vont suivre en référence aux figures suivantes.

- 5 - Les figures 1A à 1D montre des images MEB des couches CZTSSe en vue par-dessus et en coupe : (a) compacte et à gros grains comme celle obtenue dans l'Exemple 1 selon l'invention, en vue par-dessus (fig.1A) et en vue en coupe (fig.1B); (b) poreuse comme dans l'exemple comparatif 4, en vue par-dessus (fig.1C) et en vue en coupe (fig.1D).
- 10 - La figure 2 représente des courbe courant-tension (I-V) des dispositifs photovoltaïques CZTSSe : (a) fait avec une couche CZTSSe selon le procédé de l'invention, selon les Exemples 1 et 2, (b) fait avec une couche CZTSSe selon l'Exemple comparatif 3 ; (c) fait avec une couche CZTSSe selon l'Exemple comparatif 4 ; (d) fait avec une couche CZTS sans Se selon l'Exemple comparatif 5.
- 15

La morphologie des couches CZTSSe (épaisseur, taux de recouvrement, porosité, taille de grains) peut être vérifiée par
20 Microscopie Électronique à Balayage (MEB), éventuellement aussi par microscopie électronique à transmission (MET), dans différents zones de la couche, en vues par-dessus et en vues en coupe.

Les phases cristallines présentes dans les couches CZTSSe peuvent être analysées par Diffraction des Rayons X (DRX), typiquement
25 à angle rasant de 1 à 3 degrés.

La composition élémentaire moyenne des couches peut être analysée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (en anglais « Energy Dispersive X-ray spectroscopy », EDX ou EDS), couplée à un appareil MEB, sur des surfaces de dizaines ou centaines de
30 micromètres de côté. L'homogénéité de la composition élémentaire peut être évaluée en plus par cartographie EDX en vues par-dessus.

La performance photovoltaïque des dispositifs photovoltaïques est mesurée à partir des courbes courant-tension (I-V) sous irradiation d'un simulateur solaire à la puissance standard de 1000 W/m². De ces courbes on calcule le rendement de conversion de la radiation incidente en puissance électrique au point de puissance maximum, et d'autres paramètres de performance tel que le photo-courant à court-circuit et la tension à circuit ouvert.

Différents couches et dispositifs ont été fabriqués avec des différentes approches suivantes :

Une première approche a consisté à introduire le Se dans le précurseurs de sels métalliques utilisés pour la préparation de suspensions de nanoparticules, comme proposé dans certaines publications. On a fabriqué des couches CZTSSe en utilisant des suspensions de nanoparticules CZTSSe synthétisées avec un précurseur à base de NaHSe ou d'un mélange de précurseurs de NaHS et NaHSe, de façon similaire à celui fabriqué avec NaHS selon l'invention et dans WO 2014/016489, et en utilisant plusieurs ratios. Le dépôt des couches a été fait par pulvérisation, selon la même technique que pour les couches CZTS décrites dans WO 2014/016489, la procédure étant modifiée en ce que l'on a changé la buse en verre par une buse en acier, et la méthode à impulsions par un balayage continu. Les couches ont été recuites de différents façons et suivant différents conditions (de température et temps) :

- couche 1-a : Une seule étape de recuit dans une atmosphère inerte (N₂),

- couche 1-d : une seule étape de recuit dans atmosphère argon avec des vapeurs de Se (four tubulaire avec ajout de Se solide pour créer des vapeurs lors de la montée en température),

- couche 1-b et 1-c : deux étapes de recuit (une première dans le N₂, la deuxième dans l'argon avec des vapeurs de Se (couche 1-b) ou

dans l'argon avec H_2S (couche 1-c). Les couches étaient compactes et à gros grains. La meilleure performance des dispositifs photovoltaïques fabriqués avec ces couches a été de $\sim 4\%$ (couche 1-b).

Une deuxième approche a consisté à déposer la couche de suspension de nanoparticules CZTS obtenues à partir des précurseurs sans Se et à introduire le Se dans l'étape de recuit, comme proposé dans certaines publications. On a fabriqué des couches CZTSSe en utilisant une suspension de nanoparticules CZTS, comme selon l'invention, suivi d'un seul recuit dans une atmosphère argon avec des vapeurs de Se et différentes conditions de température et durée (couche 2-a : $570^\circ C$, couche 2-b : $600^\circ C$). Les couches recuites n'étaient pas compactes, mais avec une porosité d'environ 50% ; pour certaines conditions les grains étaient plus petits que 700nm. La meilleure performance des dispositifs photovoltaïques fabriqués avec ces couches a été de $\sim 4,5\%$ (couche 2-a).

Une troisième approche a consisté à déposer la couche de suspension de nanoparticules CZTS obtenues à partir des précurseurs sans Se et à introduire le Se avec un recuit particulier à deux étapes, en sachant que des procédés similaires proposés dans certaines publications, mais en utilisant d'autres précurseurs, ont abouti à des couches avec une morphologie pas appropriée (taille de grains en dessous de $\sim 1\mu m$). On a fabriqué des couches CZTSSe en utilisant une suspension de nanoparticules CZTS, suivi de deux étapes de recuit (une première dans le N_2 , la deuxième dans une atmosphère argon avec des vapeurs de Se (couche 3-a), éventuellement aussi avec présence des vapeurs d'un composé de Sn en plus de Se (couche 3-b) et différentes conditions (température, durée, masse de Se). Les couches étaient compactes et à gros grains, contrairement à celles obtenues dans quelques publications utilisant des recuits à deux étapes (voir ci-dessus). La performance des dispositifs photovoltaïques fabriqués avec ces couches a fourni un rendement photovoltaïque supérieur d'au moins

7%, voire supérieur à 8%, avec des photo-courants d'au moins 25mA/cm² voire dépassant 30mA/cm².

Le Tableau 1 résume les résultats des analyses des couches CZTSSe sur substrat Mo partant de différent colloïdes (avec ou sans Se)
5 et différents types de recuits.

Le Tableau 2 résume les performances des meilleurs dispositifs photovoltaïques faits avec ces couches CZTSSe sur Mo.

Dans les Tableaux 1 et 2 ci-après, les couches recuites obtenues selon la première approche sont les couches 1-a à 1-d, celles selon la
10 deuxième approche sont les couches 2-a et 2-b, et celles selon l'invention et troisième approche sont les couches 3-a et 3-b.

TABLEAU 1 : Analyse des couches CZTSSe sur substrat Mo en fonction du colloïde précurseur et du type de recuit

Dans le tableau 1, « Trous » =: plus de 10 trous de plus de 10
15 microns par cm².

Couches recuites	Suspension colloïdale	1 ^{ère} étape de recuit	2 ^{ème} étape de recuit	Phases cristallines secondaires autres que Zn(S _x Se _{1-x})	Morphologie
1-a	CZT-Se	N ₂ 540- 570°C	-	Sn(S _x Se _{1-x})	Dense Grains ~1µm
1-b	CZT-S-Se	N ₂ à 530- 560°C	Se /Ar 570°C	Sn(S _x Se _{1-x})	Dense Trous Grains ~1µm
1-c	CZT-S-Se	N ₂ 560°C	H ₂ S /Ar 525°C	-	Dense Grains dégradés
1-d	CZT-S-Se	Se /Ar 570°C	-	-	20-50% de porosité

					Grains <700nm
2-a	CZT-S	Se /Ar 570°C	-	-	50% de porosité Grains <500nm
2-b	CZT-S	Se /Ar 600°C	-	phase secondaire inconnue	50% de porosité Grains ~1µm
3-a	CZT-S	N ₂ 525°C	Se /Ar 570°C	-	Dense Grains ~1µm
3-b	CZT-S	N ₂ 525°C	Se+SnS /Ar 550°C	-	Dense Grains ~1µm

TABLEAU 2 : Performances des meilleurs dispositifs photovoltaïques faits avec des couches CZTS_{Se} sur Mo fabriquées avec différent procédés, et mesurés à une irradiance de 1000W/m² à 25°C. Un comparatif avec une couche CZTS sans Se est rajouté.

Couches recuites	Colloïde	1 ^{ère} étape de recuit	2 ^{ème} étape de recuit	Rendement [%]	Photo-courant [mA/cm ²]	Tension à circuit ouvert [V]
1-a	CZT-Se	N ₂	-	<0,5%		
1-b	CZT-S- Se	N ₂	Se	~4%	~24mA/cm ²	~0,42V
1-c	CZT-S- Se	N ₂	H ₂ S	-		
1-d	CZT-S- Se	Se	-	~3%	<26mA/cm ²	<0,40V
2-a	CZT-S	Se	-	~4%	~25mA/cm ²	~0,46V
2-b	CZT-S	Se	-	~4,5%	~28mA/cm ²	~0,45V
3-a	CZT-S	N ₂	Se	~7%	~29 mA/cm ²	~0,44V
3-b (exemples 1 et 2)	CZT-S	N ₂	Se+Sn	8,3%	30,5 mA/cm ²	0,46V
4 (sans Se, exemple 5)	CZT-S	N ₂	H ₂ S	~5%	<20mA/cm ²	~0,60V

Dans l'Exemple 1, on décrit la fabrication d'une couche mince CZTS_{Se} suivant le procédé de cette invention qui utilise une dispersion colloïdale des particules CZTS (c'est-à-dire, pas de Se avant recuit) et un recuit à deux étapes, une première en atmosphère neutre, et une
5 deuxième en atmosphère contenant des vapeurs de Se.

Dans l'Exemple 2, on décrit la fabrication d'un dispositif photovoltaïque fait avec la couche mince CZTS_{Se} de l'Exemple 1.

Dans l'Exemple comparatif 3, on décrit la fabrication d'une couche mince CZTS_{Se} (et du dispositif photovoltaïque correspondant) avec un
10 procédé qui utilise une dispersion colloïdale des particules CZTS_{Se}, c'est-à-dire, incorporant du Se dans le colloïde de départ.

Dans l'Exemple comparatif 4, on décrit la fabrication d'une couche mince CZTS_{Se} (et du dispositif photovoltaïque correspondant) qui utilise une dispersion colloïdale des particules CZTS (c'est-à-dire, pas de Se
15 avant recuit) et un recuit à une étape dans une atmosphère contenant des vapeurs de Se, comme celui utilisé dans la plupart de fabrications des couches CZTS_{Se} de l'état de l'art.

Dans l'Exemple comparatif 5, on décrit la fabrication d'une couche mince CZTS sans Se (et du dispositif photovoltaïque correspondant) qui
20 utilise la même dispersion colloïdale des particules CZTS de l'Exemple 1 et un recuit où il n'intervient pas le Se.

Exemple 1. Fabrication d'une couche mince de CZTS_{Se} en utilisant une dispersion colloïdale de CZTS (sans Se) et recuite avec un procédé de recuit à deux étapes, une première en atmosphère neutre, et
25 une deuxième en atmosphère contenant de vapeurs de Se.

A) Préparation d'un colloïde de CZTS

Un colloïde de nanoparticules de Cu-Zn-Sn-S a été fabriqué en faisant réagir un mélange de sels métalliques de CuCl, ZnCl₂ et SnCl₄.5H₂O dans l'eau/acétonitrile avec une solution aqueuse de NaSH, à

température ambiante et sous atmosphère neutre d'azote, selon la réaction globale :



5 Ce système réactif est adapté dans le sens que les sous-produits de réaction, par exemple NaCl ou HCl, sont solubles dans l'eau tandis que les nanoparticules sont solides, et dispersées sous forme de colloïde.

On a préparé une solution aqueuse de 0,12 M de NaSH dans l'eau déionisée. On a préparé une solution des chlorures métalliques de cuivre, zinc et étain mentionnée ci-dessus dans l'acétonitrile en boîte à gants d'azote, à une concentration de ~0,5M en Cu, ~0,25M en Zn et ~0,25M en Sn (typiquement 469 mg de CuCl, 415mg de ZnCl₂ et 893 mg de SnCl₄.5H₂O dans 10ml d'acétonitrile). On a pris 1 volume de la solution de chlorures de métaux, on a rajouté 4 volumes d'acétonitrile et 5 volumes d'eau. A cette solution on a rajouté 10 volumes de la solution de NaHS, donnant rapidement une dispersion colloïdale. Le colloïde ainsi obtenu est lavé dans l'eau et l'éthanol par des étapes successives de centrifugation, retrait de surnageant et ré-dispersion. Le précipité après la dernière centrifugation est ré-dispersé (et concentré par rapport au volume initial) par addition de 5 volumes d'éthanol.

Les particules du colloïde rincé ont été analysées par microscopie électronique à transmission MET, qui a montré des nanoparticules de forme arrondie, de taille moyenne de l'ordre de 10 nm typiquement.

25 Quelques gouttes du colloïde ont été déposées sur un substrat de verre dans une boîte à gants en azote, laissées sécher, puis le dépôt sec du colloïde a été recuit dans l'azote pendant une heure à 525°C. La caractérisation DRX a donné les pics typiques du Cu₂ZnSnS₄ ; l'analyse élémentaire par EDX du dépôt recuit a donné des pourcentages Cu:Zn:Sn moyens (statistique sur plusieurs lots) de 48:29:23.

B) Préparation d'un film de suspension de particules CZTS sur substrat de verre recouvert de molybdène.

Le dépôt du film de CZTS a été fait par pulvérisation dans une boîte à gants remplie d'azote. On a préparé une dispersion colloïdale en mélangeant 2 volumes de la dispersion colloïdale alcoolique obtenue en 1A avec 18 volumes d'eau, et on l'a soumis aux ultrasons afin de casser les possibles agglomérats des particules, plus particulièrement ceux de plus de $\sim 10\mu\text{m}$. La dispersion hydro-alcoolique résultante a été pulvérisée sur des substrats commerciaux de verre sodo-calcique avec une couche de Mo, de dimensions 2,5x2,5 cm. Des substrats commerciaux de verre sodo-calcique avec une couche de Mo, de dimensions 2,5x2,5 cm, ont été placés sur une plaque chauffante à une température de 300°C.

La buse de pulvérisation utilisée était une buse commerciale en acier inoxydable, alimentée en azote comme gaz porteur de pulvérisation, en flux continu de 9 L/min. L'injection de la solution colloïdale dans la buse a été faite en continu à l'aide d'une pompe péristaltique. La pulvérisation a été faite en balayant la surface des substrats à l'aide d'un robot X-Y, pendant 10 minutes. On a obtenu ainsi une couche colorée uniforme à la vue.

C) Préparation d'un film de CZTS_{Se} cristallisé par recuit du film obtenu dans 1B.

Le film obtenu dans 1B a été soumis à une première étape de recuit sous atmosphère N₂ sur une plaque chauffante placée dans une boîte à gants remplie à l'azote sec, avec un plateau à 525°C pendant 15 min (avec une montée dans 50 minutes et un refroidissement naturel à température ambiante aux alentours de 25-30°C), tel que décrit dans notre publication (Larramona et al. RSC Advances 4 (2014) 14655). Ensuite, on a réalisé une deuxième étape de recuit dans un four tubulaire, sous flux d'argon, en plaçant le substrat dans une boîte en graphite dans laquelle on a aussi déposé :

- couche 3-a des Tableaux 1 et 2 : 40 mg de sélénium, avec un plateau de chauffe à 570°C pendant 30 min (avec une montée dans 50 minutes et un refroidissement d'environ 1 heure à température ambiante aux alentours de 25-30°C), ou

- 5 - couche 3-b des Tableaux 1 et 2: 80 mg de sélénium et 5 mg de SnS, avec un plateau de chauffe à 550°C pendant 30 min (avec une montée dans 20 minutes et un refroidissement d'environ 1 heure à température ambiante aux alentours de 25-30°C).

La génération des vapeurs de Se est réalisée par introduction
10 d'une masse de Se solide près des couches à recuire (optionnellement, les couches et le Se étant introduits dans une boîte en graphite pour confiner les vapeurs et pour monter en température plus rapidement par l'effet de corps noir), ou par chauffage du Se solide en amont d'un four tubulaire (ou dans une chambre ou dans un four auxiliaire chauffée et
15 connecté au four principale), les vapeurs de Se étant diluées, mélangées et emmenées par le gaz porteur (par exemple Ar ou N₂) sur les couches situées en aval. La masse de Se introduite est calculée pour qu'il soit en excès par rapport à la quantité de couche CZTS à séléniser et aussi pour que la pression partielle des vapeurs de Se soit dans l'intervalle de 0,02
20 et 0,2 bar dans l'atmosphère de l'enceinte de recuit (gaz neutre plus vapeurs Se) au long du recuit.

Après ce recuit la couche était dense et compacte tel que défini ci-dessus et la taille de grains de l'ordre de 1 µm, tel qu'observé par une analyse MEB en vue dessus. Une vue de section du film obtenu
25 après recuit a montré des épaisseurs du film CZTS aux alentours de 2 à 3 µm. Le nombre de trous supérieurs à 10 µm présents dans les films était inférieur à 5 par cm², tel qu'observé avec un microscope optique.

L'analyse DRX a montré un diffractogramme caractéristique du composé Cu₂SnZn(S_{1-p}Se_p)₄, avec une petite présence de ZnS. L'analyse
30 EDX a montré un taux de Se « Se% » de ~55% dans les deux couches. La cartographie EDX a montré une distribution homogène des cinq

éléments, avec seulement des petites zones plus riches en Zn par rapport à la stœchiométrie Cu:Zn:Sn 50:25:25, liés à la présence de la phase secondaire ZnS en petite proportion. Un autre petit pic DRX était aussi présent, mais dans une quantité extrêmement faible, l'air de pic
5 étant beaucoup plus petit que 1/50 de celui du pic principal du $\text{Cu}_2\text{SnZn}(\text{S}_{1-p}\text{Se}_p)_4$, et la phase correspondante n'a pas pu être encore identifiée.

Exemple 2. Fabrication d'un dispositif photovoltaïque du type couche mince réalisé avec une couche CZTSSe fabriquée comme dans
10 l'Exemple 1.

Sur les couches CZTSSe de l'Exemple 1 on a déposé successivement une couche tampon de CdS, une couche transparente de ZnO, et une couche transparente conductrice d'oxyde d'indium dopé Sn (ITO, en anglais) comme décrit dans Larramona et al. RSC Advances 4
15 (2014) 14655. On a déposé la couche tampon de CdS de 50 nm approximativement, par dépôt chimique (Chemical Bath Deposition, CBD, en anglais), suivant la procédure usuel de l'état de l'art. Sur cette couche on a déposé successivement la couche transparente de ZnO de 50 nm approximativement, suivie de la couche transparente conductrice
20 d'oxyde d'indium dopé Sn (ITO, en anglais) de 250 nm approximativement, par pulvérisation cathodique magnétron en utilisant un appareil commercial.

Ensuite, chaque substrat a été divisé en 16 cellules électriquement isolées, des dimensions 0,5x0,5 cm. Un petit point
25 d'argent a été déposé (par séchage d'une laque chargée en argent) sur la couche transparente de contact avant afin de collecter le courant et placer un des contacts pour mesurer la performance photovoltaïque. Le deuxième contact a été fait directement sur la Mo au bord du substrat.

Le rendement photovoltaïque a été mesuré avec un test standard
30 en réalisant des courbes courant-tension sous simulateur solaire sous une irradiance de 1000 W/m² correspondant à la norme AM1.5G et avec

le dispositif à 25°C, tel que décrit dans Larramona et al. RSC Advances 4 (2014) 14655 et FR2899385.

Le rendement photovoltaïque a été calculé à partir des caractéristiques électriques courant-tension du dispositif photovoltaïque mesurées sous irradiation lumineuse. Le rendement de conversion est le pourcentage de la puissance électrique délivrée par le dispositif au point de puissance maximum, par rapport à la puissance de la radiation incidente : $\eta = (\text{puissance électrique au point de puissance maximum}) / (\text{puissance de la radiation incidente})$. Cette efficacité photovoltaïque a été mesurée avec un banc de test électrique et qui utilise un simulateur solaire délivrant une irradiane de 1000 W/m² correspondant à la norme AM1.5G. Le banc de mesure a été calibré selon la procédure standard sur la base du photo-courant connu de cellules de référence, telles que fournies par différents instituts officiels reconnus.

La meilleure performance a été de 8,3%, avec un photo-courant à court-circuit de 30,5 mA/cm² et une tension à circuit ouvert de 0,46 V (couche 3-b des Tableaux 1 et 2).

Exemple comparatif 3. Fabrication d'une couche mince de CZTSSe en utilisant une dispersion colloïdale de CZTSSe et recuite, et d'un dispositif photovoltaïque du type couche mince réalisé avec cette couche.

On a préparé un colloïde des nanoparticules de CZTSSe de façon similaire au colloïde CZTS de l'Exemple 1A, mais en utilisant un mélange de précurseurs NaHSe et NaHS avec un ratio molaire de 1 :4. Ensuite, on a préparé une dispersion colloïdale en mélangeant 2 volumes de la dispersion colloïdale alcoolique obtenue précédemment avec 18 volumes d'eau, et on l'a pulvérisé sur des substrats commerciaux de verre sodocalcique avec une couche de Mo comme dans l'Exemple 1B. Ensuite, on a soumis le film obtenu à une première étape de recuit sous atmosphère N₂ sur une plaque chauffante placée dans une boîte à gants remplie à

l'azote sec, avec un plateau à une température choisie dans l'intervalle de 530°C à 570°C (selon les différents essais) pendant 15 min, et refroidissement naturel, suivi d'une deuxième étape de recuit dans un four tubulaire, sous flux d'argon, dans une boîte en graphite dans laquelle on a placé aussi 40 mg de sélénium, avec un plateau à une température choisie dans l'intervalle de 530°C à 570°C (selon les différents essais) pendant 30 min et refroidissement en une 1 heure.

Les couches étaient similaires en morphologie, phase cristalline et homogénéité de composition à la couche de l'Exemple 1.

10 Avec ces couches on a fabriqué des dispositifs photovoltaïques en suivant la procédure de l'Exemple 2. La meilleure performance a été de 4%, avec un photo-courant à court-circuit de 24mA/cm² et une tension à circuit ouvert de 0,42 V (couche 1-b des Tableaux 1 et 2, avec une première étape de recuit dans le N₂ à 550°C et une deuxième étape de recuit dans le Se à 570°C).

Dans un essai comparatif, on a effectué des couches recuites préparée à partir de particules de CZTS_{Se} comme ci-dessus mais avec du H₂S pour le deuxième recuit à la place de Se (couche recuite 1-c des Tableaux 1 et 2).

20 Dans un autre essai comparatif, on a effectué des couches recuites préparée à partir de particules de CZTS_{Se} comme ci-dessus mais avec des vapeurs de Se dans l'atmosphère du premier recuit et sans deuxième recuit.

25 Dans un autre essai comparatif, on a omis de mettre du S (que du Se) dans les particules de la dispersion initiale et on n'a pas fait de deuxième recuit (couche recuite 1-a des Tableaux 1 et 2).

Tous ces autres essais ont donné des performances inférieures à celle de la dite couche 1-b des Tableaux 1 et 2, voire des performances très faibles.

Exemple comparatif 4. Fabrication d'une couche mince de CZTS_{Se} en utilisant une dispersion colloïdale de CZTS (sans Se) et recuite avec une seule étape de recuit faite dans une atmosphère contenant des vapeurs de Se, et fabrication d'un dispositif photovoltaïque du type couche mince réalisé avec cette couche.

On a préparé un colloïde des nanoparticules de CZTS comme dans l'Exemple 1A. Ensuite, on a préparé une dispersion colloïdale en mélangeant 2 volumes de la dispersion colloïdale alcoolique obtenue précédemment avec 18 volumes d'eau, et on l'a pulvérisé sur des substrats commerciaux de verre sodo-calcique avec une couche de Mo comme dans l'Exemple 1B. Ensuite, on a soumis le film obtenu à une seule étape de recuit dans un four tubulaire, sous flux d'argon, dans une boîte en graphite dans laquelle on a déposé aussi 40 mg de sélénium, avec un plateau à 570°C (couche 2-a du Tableau 1) ou 600°C (couche 2-b du Tableau 1) pendant 30 min et refroidissement en une 1 heure.

Contrairement à la couche de l'Exemple 1, ces couches n'étaient pas compactes, mais poreuses. La taille de grains de la couche 2-b était de l'ordre de 1 µm et la taille de pores était jusqu'à 1 µm, celles de la couche 2-a étant plus petits, de moins de 500nm.

Avec ces couches on a fabriqué des dispositifs photovoltaïques en suivant la procédure de l'Exemple 2. La meilleure performance a été de 4,5%, avec un photo-courant à court-circuit de 28 mA/cm² et une tension à circuit ouvert de 0,45 V (couche recuite 2-b des Tableaux 1 et 2).

Exemple comparatif 5. Fabrication d'une couche mince de CZTS en utilisant une dispersion colloïdale de CZTS et recuite avec deux étapes de recuit, une première en atmosphère neutre, et une deuxième en atmosphère contenant du H₂S.

On a préparé un colloïde des nanoparticules de CZTS comme dans l'Exemple 1A. Ensuite, on a préparé une dispersion colloïdale en mélangeant 2 volumes de la dispersion colloïdale alcoolique obtenue précédemment avec 18 volumes d'eau, et on l'a pulvérisé sur des
5 substrats commerciaux de verre sodo-calcique avec une couche de Mo comme dans l'Exemple 1B. Ensuite, on a soumis le film obtenu à une première étape de recuit sous atmosphère N_2 sur une plaque chauffante placée dans une boîte à gants remplie à l'azote sec, avec un plateau à $525^\circ C$ pendant 15 min, et refroidissement naturel. On a réalisé une
10 deuxième étape de recuit sous une atmosphère H_2S , dans un four tubulaire, sous flux de H_2S à 3% dans l'argon, avec un plateau à $525^\circ C$ pendant 60 minutes et un refroidissement de 1 heure.

La couche 4 (du Tableau 2) obtenue était dense et la taille de grains de l'ordre de $1\ \mu m$ tel que observé par MEB. L'analyse DRX a
15 montré un diffractogramme caractéristique du composé Cu_2SnZnS_4 (sans Se). La cartographie EDX a trouvé une distribution homogène des quatre éléments, avec seulement des petites zones légèrement plus riches en Zn par rapport à la stœchiométrie Cu:Zn:Sn 50:25:25.

La couche CZTS a été ensuite immergée dans une solution d'acide
20 chlorhydrique, HCl, à 8% en poids pendant 1 à 2 minutes. Puis elle a été rincée avec de l'eau déionisée et séchée sous flux d'azote. Après ce traitement, avec cette couche on a fabriqué des dispositifs photovoltaïques en suivant la procédure de l'Exemple 2. La meilleure performance a été de 5%, avec un photo-courant à court-circuit de 19
25 mA/cm^2 et une tension à circuit ouvert de 0,58 V (couche 4 du Tableau 2).

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une couche mince de matériau absorbeur composé essentiellement de sulfure(s) et séléniure(s) de Cu, Zn et Sn, avec des pourcentages atomiques des trois métaux Cu, Zn et Sn pouvant varier dans l'intervalle de $x=40$ à 60% pour le Cu et $y=15$ à 35% pour le Zn et $z=15$ à 35% Sn, avec $x+y+z=100\%$, avec un pourcentage atomique de Se en remplacement du S pouvant varier dans l'intervalle de 5% à 100% , de préférence de 30 à 90% , sous forme de composé pentanaire Cu-Zn-Sn-S-Se, ci-après désigné par un composé CZTSSe, à gros grains cristallins de tailles moyennes d'au moins 700nm , ladite couche mince d'absorbeur étant déposée sur un (ou des) matériau(x) en couche(s) formant un substrat, dans lequel on réalise les étapes successives suivantes :

1) on dépose une couche à l'aide d'une dispersion de particules, sous forme de liquide, lesdites particules étant des nanoparticules de sulfure(s) de Cu, Zn et Sn, contenant majoritairement des nanoparticules de composés quaternaires Cu-Zn-Sn-S, sur une couche de molybdène (Mo) d'un dit substrat recouvert d'une couche de molybdène (Mo), et

2) on réalise un traitement thermique de recuit de ladite couche déposée sur ledit substrat, à une température maximale d'au moins 300°C , de préférence au moins 450°C , pour obtenir une cristallisation et une croissance des nanoparticules caractérisé en ce que :

- à l'étape 1), on dépose une couche à l'aide d'une dispersion hydro-alcoolique colloïdale de particules, lesdites particules comprenant des nanoparticules primaires majoritairement de composés quaternaires CZTS de sulfure(s) de Cu, Zn et Sn de tailles inférieures à 100 nm dans laquelle on a éliminé les agglomérats de nanoparticules primaires de taille d'agglomérat supérieure à $10\text{ }\mu\text{m}$, de préférence de taille supérieure à $5\text{ }\mu\text{m}$, déposée à pression atmosphérique, sous forme de liquide par pulvérisation ou par impression, et

- à l'étape 2), ledit traitement thermique comprend deux étapes de recuit dans des atmosphères différentes suivantes successives pour obtenir des gros grains cristallins de tailles moyennes d'au moins 700nm, sur une épaisseur de 1 à 5 μm , de préférence de 1 à 3 μm , à
5 savoir:

- une première étape de recuit dans une atmosphère de gaz neutre tel que l'azote (N_2) ou l'argon (Ar), et

- une deuxième étape de recuit dans une atmosphère de gaz neutre tel que l'azote (N_2) ou l'argon (Ar) contenant des vapeurs de Se.

10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on réalise une deuxième étape de recuit dans une atmosphère de gaz neutre tel que l'azote (N_2) ou l'argon (Ar) contenant des vapeurs de Se, et contenant aussi des vapeurs d'un composé de Sn, de préférence le SnS.

15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que dans la deuxième étape de recuit, on vaporise l'élément Se, à partir dudit élément Se solide en excès, et le cas échéant on vaporise aussi un composé de Sn, de préférence SnS, à partir de dit composé solide en excès.

20 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que dans la deuxième étape de recuit, on vaporise l'élément Se de manière à atteindre une pression partielle de vapeur de Se de 100 à $3 \cdot 10^4$ Pa, de préférence de $1 \cdot 10^3$ à $5 \cdot 10^3$ Pa, et le cas échéant la pression partielle du composé de Sn est entre 10% et 100% de sa
25 pression de vapeur saturante à la température de recuit pour l'intervalle de températures de 450°C à 600°C, de préférence entre 10^{-6} et 0,1 Pa pour le composé SnS.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la température maximale pour les deux première et deuxième

étapes de recuit est de 450 à 600°C, de préférence de 500 à 570°C, et la durée de traitement à ladite température maximale est de 10 à 120 minutes.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite dispersion de particules est une dispersion colloïdale de nanoparticules primaires de tailles de 2 à 50 nm, dans laquelle on a éliminé les agglomérats de nanoparticules primaires de taille d'agglomérat supérieure à 10 µm, de préférence de taille supérieure à 5 µm, et pouvant contenir un pourcentage atomique d'éléments alcalin ou alcalino-terreux, de préférence Na, inférieur à 4% en pourcentage atomique.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que, à l'étape 1), ladite dispersion colloïdale est préparée en réalisant les étapes successives suivantes dans lesquelles :

a) on réalise une première solution aqueuse, alcoolique ou hydro-alcoolique de précurseurs de sulfures consistant dans un (ou des) sel(s) métallique(s) de sulfure(s), autres que des sels de cuivre, zinc et étain, ledit sel métallique de sulfure(s) étant de préférence un sel alcalin ou alcalino-terreux, de préférence encore un sel de sodium ou potassium, et

b) on réalise une deuxième solution de précurseurs de cuivre, zinc et étain, autres que des sulfures de cuivre, zinc et étain, en solution dans un solvant comprenant de l'acétonitrile pur ou en mélange avec de l'eau et/ou un alcool, ledit sel de cuivre, zinc et étain étant de préférence un halogénure, de préférence encore un chlorure, et

c) on mélange à pression atmosphérique et température ambiante les 2 dites première et deuxième solutions de précurseurs jusqu'à obtenir une dispersion colloïdale brute, et

d) on sépare la partie solide de ladite dispersion colloïdale de l'étape c), de préférence par centrifugation pour obtenir un précipité du solide après retrait du surnageant liquide, et

5 e) on rince le précipité solide obtenu à l'étape d) en y versant un solvant aqueux, d'acétonitrile, alcoolique ou hydro-alcoolique pour réformer une dispersion colloïdale, l'alcool de ladite dispersion colloïdale alcoolique ou hydro-alcoolique étant de préférence de l'éthanol, et

f) on sépare à nouveau le précipité solide de ladite dispersion colloïdale de l'étape e), de préférence par centrifugation à au moins
10 8000g pour obtenir après retrait du surnageant liquide, un précipité rincé sous forme de pâte humide, et

g) de préférence, on réitère une ou plusieurs fois, les étapes e) et f) de rinçage du colloïde, par centrifugation puis une ré-dispersion dans un solvant aqueux, alcoolique ou hydro-alcoolique, et

15 h) on élimine les éventuels agglomérats de nanoparticules primaires de tailles d'agglomérat supérieure à 10 μm , de préférence de tailles supérieures à 5 μm , par séparation en fonction de la taille par filtration de préférence centrifugation à basse vitesse de moins de 700g, ou par lyse mécanique de préférence par broyage, ou par lyse physique,
20 de préférence par traitement aux ultra-sons.

8. Procédé de préparation selon la revendication 7, caractérisé en ce que :

- à l'étape a), on réalise une dite première solution aqueuse de NaSH, et

25 - à l'étape b), on réalise une dite deuxième solution contenant CuCl_2 , ZnCl_2 et SnCl_4 dans de l'acétonitrile en mélange avec de l'eau, de préférence dans un rapport volumique acétonitrile/eau d'au moins 50/50, ou de préférence encore de l'acétonitrile pur, et

- à l'étape c), on obtient des nanoparticules de sulfure(s) de Cu, Zn et Sn, de préférence de composé CZTS.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que à l'étape 1), on pulvérise une dite dispersion aqueuse colloïdale, à laquelle on fait subir un traitement de séparation en fonction de la taille par filtration de préférence centrifugation à basse vitesse de moins de 700g, ou un traitement de lyse mécanique ou physique des agglomérats de nanoparticules primaires pour enlever ou respectivement casser les agglomérats de tailles supérieure à 10 μm , la pulvérisation se faisant de préférence avec un gaz porteur constitué d'un gaz sans oxygène, de préférence un gaz neutre, de préférence encore de l'azote, à pression atmosphérique et à une température de substrat porté à au moins 100°C, pour former sur un dit substrat, une couche d'épaisseur de 1 à 15 μm , de préférence d'environ 1 à 10 μm avant recuit.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ledit substrat est un substrat destiné à être recouvert d'une couche d'absorption de semi-conducteur de type p dans un dispositif photovoltaïque solide, de préférence ledit substrat est constitué d'une couche de verre ou d'acier recouvert d'une couche dite de contact arrière, constituée d'une couche de molybdène, utile dans un dispositif photovoltaïque solide de type substrat.

11. Couche mince de matériau absorbeur à base de particules de sulfure(s)-séléniure(s) de cuivre, zinc et étain, composée essentiellement de sulfure(s)-séléniure(s) de Cu, Zn et Sn avec des pourcentages atomiques des trois métaux Cu, Zn et Sn pouvant varier dans l'intervalle de $x=40$ à 60% pour le Cu et $y=15$ à 35% pour le Zn et $z=15$ à 35% Sn, avec $x+y+z=100\%$, avec un pourcentage atomique de Se en remplacement du S pouvant varier dans l'intervalle de 5% à 100%, de préférence de 30 à 90%, de composition homogène composée essentiellement de CZTSSe, à gros grains cristallins de tailles moyennes d'au moins 700nm, de préférence au moins 1 μm , accolés en contact

direct entre eux, ladite couche mince d'absorbeur d'épaisseur de 1 à 5 μm , de préférence de 1 à 3 μm , ladite couche mince compacte de matériau absorbeur étant déposée sur une couche de molybdène d'un substrat, de préférence du verre, recouvert d'une dite couche de molybdène obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 10.

12. Couche mince de matériau absorbeur déposée sur un substrat selon la revendication 11, caractérisée en ce que ladite couche est une couche compacte déposée sur ledit substrat de sorte que le taux de recouvrement de la surface du substrat par le dépôt de ladite couche est de plus de 98%, et dont la couche présente une porosité inférieure à 10%, de préférence pas de porosité apparente, et ne contient pas plus de 10 trous de plus de 10 μm par cm^2 .

13. Couche mince selon la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que ladite couche mince de matériau absorbeur est de composition homogène ne contenant pas ou peu de phases secondaires cristallines autre que la phase $\text{Zn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$, en particulier pas de sulfures et/ou sélénures de seulement un ou deux métaux choisis parmi Cu, Zn et Sn autre que la phase $\text{Zn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$, notamment pas ou peu de $\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ avec x de 0 à 1.

14. Dispositif photovoltaïque comprenant une couche d'absorption constituée d'une dite couche mince de matériau absorbeur déposée sur un substrat selon l'une des revendications 11 à 13.

15. Dispositif photovoltaïque selon la revendication 14 de matériau absorbeur déposé sur un substrat comprenant :

- un substrat, de préférence du verre sodo-calcique, recouvert d'une fine couche conductrice de molybdène servant de couche contacte arrière,

- une dite couche mince de matériau absorbeur, de préférence constituée essentiellement de CZTSSe,

- une couche tampon, de préférence une couche faite à base de sulfure de cadmium CdS,
- une couche transparente de contact avant, de préférence une couche d'une première couche de ZnO dite intrinsèque (non-dopée),
5 recouverte d'une couche conductrice transparente, de préférence d'oxyde d'indium dopé étain (ITO en anglais) ou d'oxyde de zinc dopé aluminium (AZO, en anglais), et
- des fins collecteurs métalliques sur ladite couche transparente de contact avant.

REVENDEICATIONS MODIFIÉES
reçues par le Bureau international le 21 Septembre 2015 (21.09.15)

1. Procédé de fabrication d'une couche mince de matériau absorbeur composé essentiellement de sulfure(s) et séléniure(s) de Cu, Zn et Sn, avec des pourcentages atomiques des trois métaux Cu, Zn et Sn pouvant varier dans l'intervalle de $x=40$ à 60% pour le Cu et $y=15$ à 35% pour le Zn et $z=15$ à 35% Sn, avec $x+y+z=100\%$, avec un pourcentage atomique de Se en remplacement du S pouvant varier dans l'intervalle de 5% à 100% , de préférence de 30 à 90% , sous forme de composé pentanaire Cu-Zn-Sn-S-Se, ci-après désigné par un composé CZTSSe, à gros grains cristallins de taille moyenne d'au moins 700nm , ladite couche mince d'absorbeur étant déposée sur un (ou des) matériau(x) en couche(s) formant un substrat, dans lequel on réalise les étapes successives suivantes :

1) on dépose une couche à l'aide d'une dispersion de particules, sous forme de liquide, lesdites particules étant des nanoparticules de sulfure(s) de Cu, Zn et Sn, contenant majoritairement des nanoparticules de composés quaternaires Cu-Zn-Sn-S, sur une couche de molybdène (Mo) d'un dit substrat recouvert d'une couche de molybdène (Mo), et

2) on réalise un traitement thermique de recuit de ladite couche déposée sur ledit substrat, à une température maximale d'au moins 300°C , de préférence au moins 450°C , pour obtenir une cristallisation et une croissance des nanoparticules caractérisé en ce que :

- à l'étape 1), on dépose une couche à l'aide d'une dispersion hydro-alcoolique colloïdale de particules, lesdites particules comprenant des nanoparticules primaires majoritairement de composés quaternaires CZTS de sulfure(s) de Cu, Zn et Sn de tailles inférieures à 100 nm dans laquelle on a éliminé les agglomérats de nanoparticules primaires de

taille d'agglomérat supérieure à 10 μm , de préférence de taille supérieure à 5 μm , déposée à pression atmosphérique, sous forme de liquide par pulvérisation ou par impression, et

- à l'étape 2), ledit traitement thermique comprend deux étapes de recuit dans des atmosphères différentes suivantes successives pour obtenir des gros grains cristallins de taille moyenne d'au moins 700nm, sur une épaisseur de 1 à 5 μm , de préférence de 1 à 3 μm , à savoir:

- une première étape de recuit dans une atmosphère de gaz neutre tel que l'azote (N_2) ou l'argon (Ar), et

- une deuxième étape de recuit dans une atmosphère de gaz neutre tel que l'azote (N_2) ou l'argon (Ar) contenant des vapeurs de Se.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on réalise une deuxième étape de recuit dans une atmosphère de gaz neutre tel que l'azote (N_2) ou l'argon (Ar) contenant des vapeurs de Se, et contenant aussi des vapeurs d'un composé de Sn, de préférence le SnS.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que dans la deuxième étape de recuit, on vaporise l'élément Se, à partir dudit élément Se solide en excès, et le cas échéant on vaporise aussi un composé de Sn, de préférence SnS, à partir de dit composé solide en excès.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que dans la deuxième étape de recuit, on vaporise l'élément Se de manière à atteindre une pression partielle de vapeur de Se de 100 à $3 \cdot 10^4$ Pa, de préférence de $1 \cdot 10^3$ à $5 \cdot 10^3$ Pa, et le cas échéant la pression partielle du composé de Sn est entre 10% et 100% de sa pression de vapeur saturante à la température de recuit pour l'intervalle de températures de 450°C à 600°C, de préférence entre 10^{-6} et 0,1 Pa pour le composé SnS.

d) on sépare la partie solide de ladite dispersion colloïdale de l'étape c), de préférence par centrifugation pour obtenir un précipité du solide après retrait du surnageant liquide, et

5 e) on rince le précipité solide obtenu à l'étape d) en y versant un solvant aqueux, d'acétonitrile, alcoolique ou hydro-alcoolique pour réformer une dispersion colloïdale, l'alcool de ladite dispersion colloïdale alcoolique ou hydro-alcoolique étant de préférence de l'éthanol, et

10 f) on sépare à nouveau le précipité solide de ladite dispersion colloïdale de l'étape e), de préférence par centrifugation à au moins 8000g pour obtenir après retrait du surnageant liquide, un précipité rincé sous forme de pâte humide, et

g) de préférence, on réitère une ou plusieurs fois, les étapes e) et f) de rinçage du colloïde, par centrifugation puis une ré-dispersion dans un solvant aqueux, alcoolique ou hydro-alcoolique, et

15 h) on élimine les éventuels agglomérats de nanoparticules primaires de tailles d'agglomérat supérieure à 10 μm , de préférence de tailles supérieures à 5 μm , par séparation en fonction de la taille par filtration de préférence centrifugation à basse vitesse de moins de 700g, ou par lyse mécanique de préférence par broyage, ou par lyse physique,
20 de préférence par traitement aux ultra-sons.

8. Procédé de préparation selon la revendication 7, caractérisé en ce que :

- à l'étape a), on réalise une dite première solution aqueuse de NaSH, et

25 - à l'étape b), on réalise une dite deuxième solution contenant CuCl_2 , ZnCl_2 et SnCl_4 dans de l'acétonitrile en mélange avec de l'eau, de préférence dans un rapport volumique acétonitrile/eau d'au moins 50/50, ou de préférence encore de l'acétonitrile pur, et

- à l'étape c), on obtient des nanoparticules de sulfure(s) de Cu, Zn et Sn, de préférence de composé CZTS.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que à l'étape 1), on pulvérise une dite dispersion aqueuse colloïdale, à laquelle on fait subir un traitement de séparation en fonction de la taille par filtration de préférence centrifugation à basse vitesse de moins de 700g, ou un traitement de lyse mécanique ou physique des agglomérats de nanoparticules primaires pour enlever ou respectivement casser les agglomérats de tailles supérieure à 10 μm , la pulvérisation se faisant de préférence avec un gaz porteur constitué d'un gaz sans oxygène, de préférence un gaz neutre, de préférence encore de l'azote, à pression atmosphérique et à une température de substrat porté à au moins 100°C, pour former sur un dit substrat, une couche d'épaisseur de 1 à 15 μm , de préférence d'environ 1 à 10 μm avant recuit.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ledit substrat est un substrat destiné à être recouvert d'une couche d'absorption de semi-conducteur de type p dans un dispositif photovoltaïque solide, de préférence ledit substrat est constitué d'une couche de verre ou d'acier recouvert d'une couche dite de contact arrière, constituée d'une couche de molybdène, utile dans un dispositif photovoltaïque solide de type substrat.

11. Couche mince de matériau absorbeur à base de particules de sulfure(s)-sélénium(s) de cuivre, zinc et étain, composée essentiellement de sulfure(s)-sélénium(s) de Cu, Zn et Sn avec des pourcentages atomiques des trois métaux Cu, Zn et Sn pouvant varier dans l'intervalle de $x=40$ à 60% pour le Cu et $y=15$ à 35% pour le Zn et $z=15$ à 35% Sn, avec $x+y+z=100\%$, avec un pourcentage atomique de Se en remplacement du S pouvant varier dans l'intervalle de 5% à 100%, de préférence de 30 à 90%, de composition homogène composée essentiellement de CZTSSe, à gros grains cristallins de tailles moyennes d'au moins 700nm, de préférence au moins 1 μm , accolés en contact

direct entre eux, ladite couche mince d'absorbeur d'épaisseur de 1 à 5 μm , de préférence de 1 à 3 μm , ladite couche mince compacte de matériau absorbeur étant déposée sur une couche de molybdène d'un substrat, de préférence du verre, recouvert d'une dite couche de molybdène obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 10.

12. Couche mince de matériau absorbeur déposée sur un substrat selon la revendication 11, caractérisée en ce que ladite couche est une couche compacte déposée sur ledit substrat de sorte que le taux de recouvrement de la surface du substrat par le dépôt de ladite couche est de plus de 98%, et dont la couche présente une porosité inférieure à 10%, de préférence pas de porosité apparente, et ne contient pas plus de 10 trous de plus de 10 μm par cm^2 .

13. Couche mince selon la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que ladite couche mince de matériau absorbeur est de composition homogène ne contenant pas ou peu de phases secondaires cristallines autre que la phase $\text{Zn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$, en particulier pas de sulfures et/ou sélénures de seulement un ou deux métaux choisis parmi Cu, Zn et Sn autre que la phase $\text{Zn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$, notamment pas ou peu de $\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ avec x de 0 à 1.

14. Dispositif photovoltaïque comprenant une couche d'absorption constituée d'une dite couche mince de matériau absorbeur déposée sur un substrat selon l'une des revendications 11 à 13.

15. Dispositif photovoltaïque selon la revendication 14 de matériau absorbeur déposé sur un substrat comprenant :

- un substrat, de préférence du verre sodo-calciq, recouvert d'une fine couche conductrice de molybdène servant de couche contacte arrière,

- une dite couche mince de matériau absorbeur, de préférence constituée essentiellement de CZTSSe,

- une couche tampon, de préférence une couche faite à base de sulfure de cadmium CdS,
- une couche transparente de contact avant, de préférence une couche d'une première couche de ZnO dite intrinsèque (non-dopée),
5 recouverte d'une couche conductrice transparente, de préférence d'oxyde d'indium dopé étain (ITO en anglais) ou d'oxyde de zinc dopé aluminium (AZO, en anglais), et
- des fins collecteurs métalliques sur ladite couche transparente de contact avant.

1/3

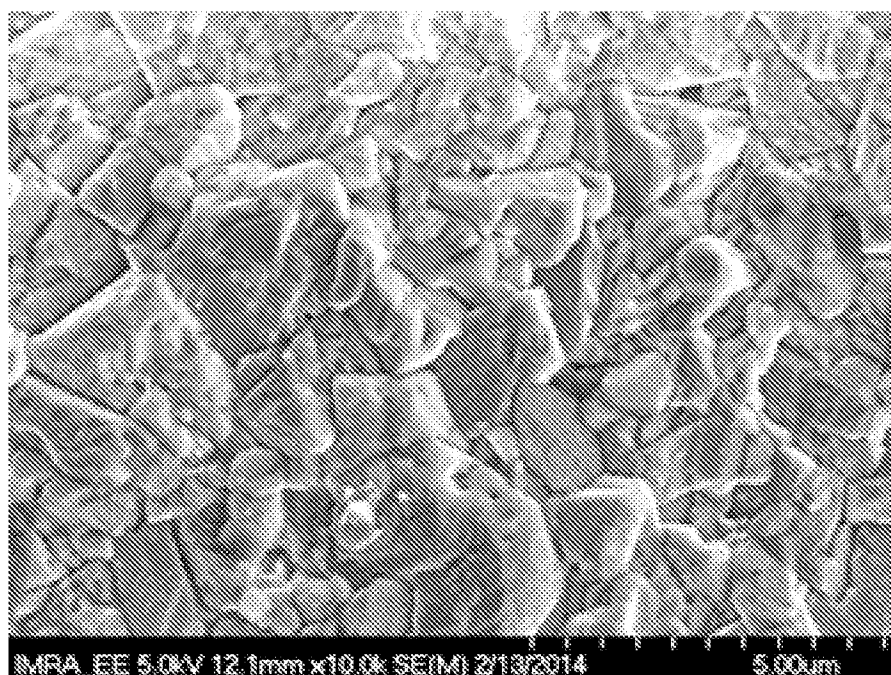


FIG.1A

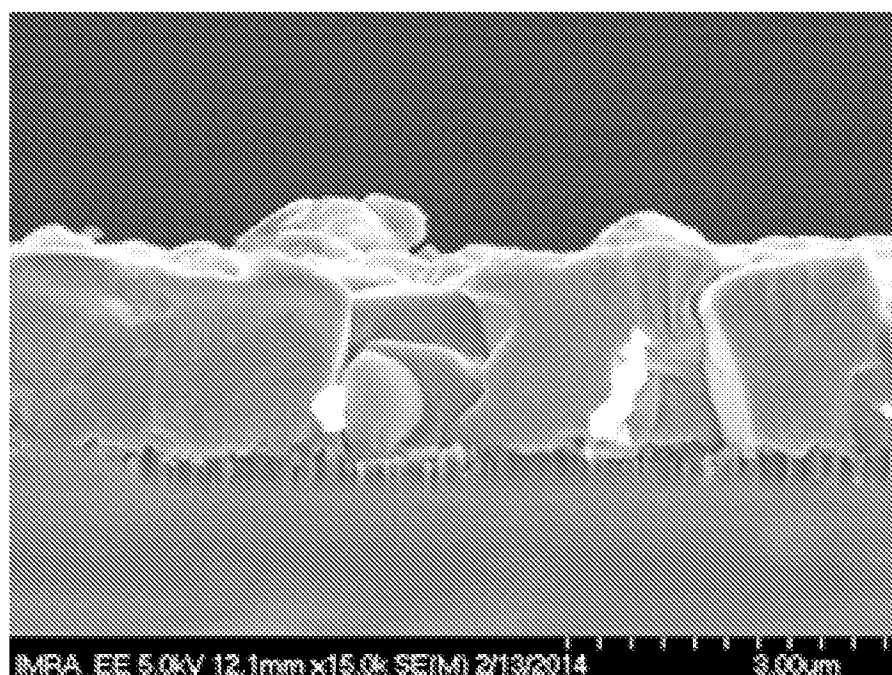


FIG.1B

2/3

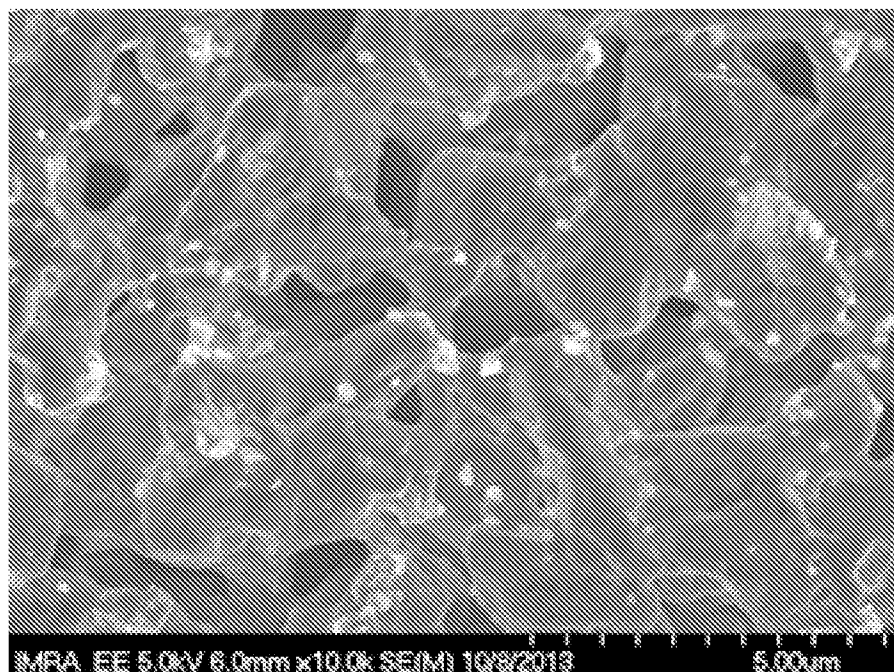


FIG.1C

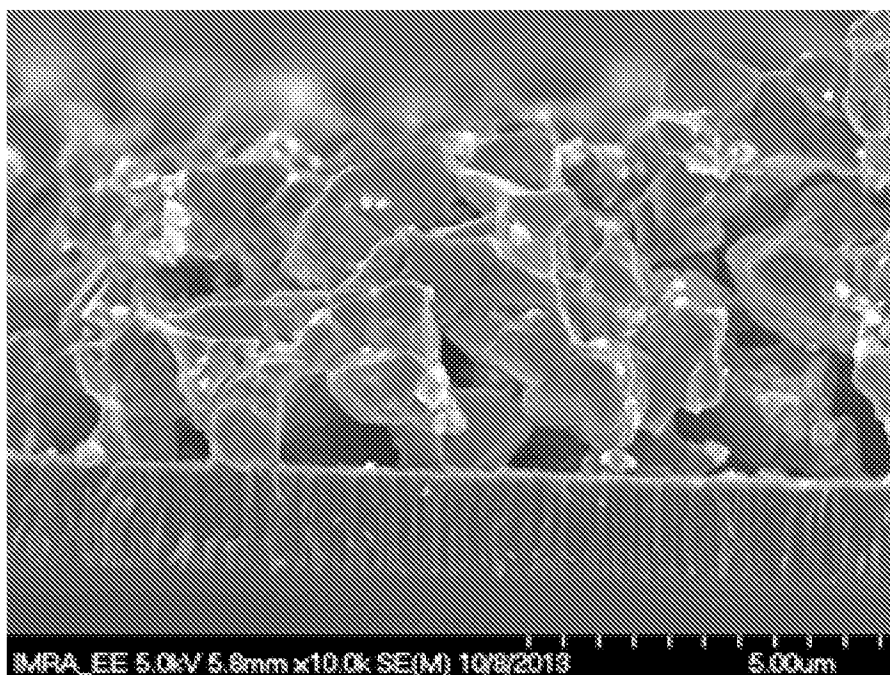


FIG.1D

3/3

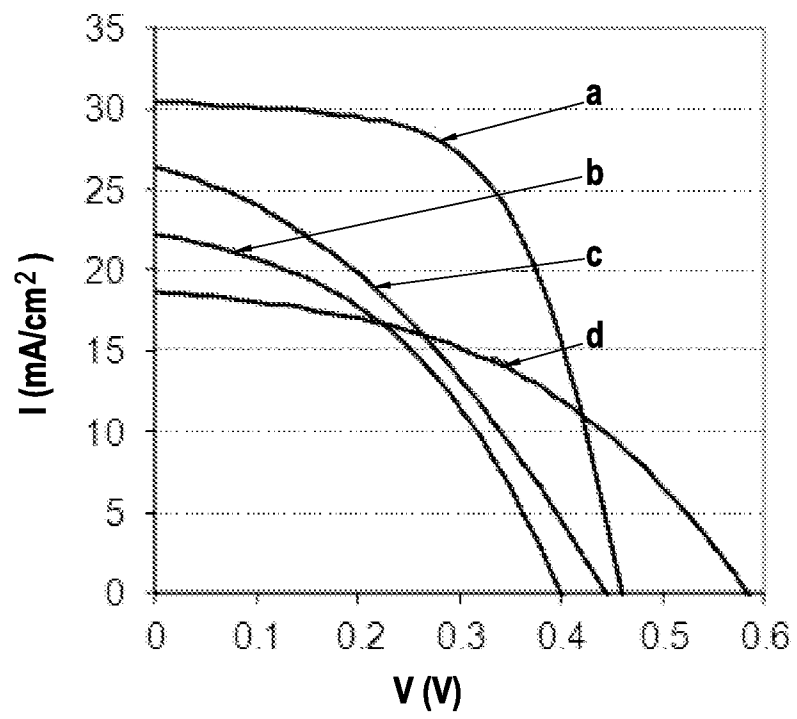


FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/051425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L21/368 H01L31/18
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/172949 A1 (DU PONT [US]) 21 November 2013 (2013-11-21) pages 4-29	1-15
X	WO 2013/015745 A1 (UNIV NANYANG TECH [SG]; LI ZHENG GANG [SG]; LAM YENG MING [SG]; MHAISAL) 31 January 2013 (2013-01-31) paragraphs [0049] - [0056]; claims ----- -/--	11-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 August 2015

Date of mailing of the international search report

10/08/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wolff, Gerhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/051425

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	XIANZHONG LIN ET AL: "Thin-Film Solar Cell Absorber Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) by Annealing of Monodisperse Kesterite Nanoparticle Precursors", PROCEEDINGS / 26TH EUROPEAN PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE AND EXHIBITION : THE MOST INSPIRING PLATFORM FOR THE GLOBAL PV SOLAR SECTOR ; CCH CONGRESS CENTRE AND INTERNATIONAL FAIR, HAMBURG, GERMANY, CONFERENCE 5 - 9 SEPTEMBER 2011, EXHIBITION 5, 5 September 2011 (2011-09-05), - 9 September 2011 (2011-09-09), pages 2896-2899, XP055166949, GERMANY ISBN: 978-3-936338-27-0 2 Experimental; 3 Results and discussion -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/051425

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013172949 A1	21-11-2013	US 2015118144 A1 WO 2013172949 A1	30-04-2015 21-11-2013
WO 2013015745 A1	31-01-2013	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051425

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01L21/368 H01L31/18 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2013/172949 A1 (DU PONT [US]) 21 novembre 2013 (2013-11-21) pages 4-29	1-15
X	WO 2013/015745 A1 (UNIV NANYANG TECH [SG]; LI ZHENGANG [SG]; LAM YENG MING [SG]; MHAISAL) 31 janvier 2013 (2013-01-31) alinéas [0049] - [0056]; revendications ----- -/--	11-15
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 3 août 2015		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 10/08/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Wolff, Gerhard

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	XIANZHONG LIN ET AL: "Thin-Film Solar Cell Absorber Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) by Annealing of Monodisperse Kesterite Nanoparticle Precursors", PROCEEDINGS / 26TH EUROPEAN PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE AND EXHIBITION : THE MOST INSPIRING PLATFORM FOR THE GLOBAL PV SOLAR SECTOR ; CCH CONGRESS CENTRE AND INTERNATIONAL FAIR, HAMBURG, GERMANY, CONFERENCE 5 - 9 SEPTEMBER 2011, EXHIBITION 5, 5 septembre 2011 (2011-09-05), - 9 septembre 2011 (2011-09-09), pages 2896-2899, XP055166949, GERMANY ISBN: 978-3-936338-27-0 2 Experimental; 3 Results and discussion -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051425

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2013172949 A1	21-11-2013	US 2015118144 A1 WO 2013172949 A1	30-04-2015 21-11-2013
WO 2013015745 A1	31-01-2013	AUCUN	