

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2014/118444 A1**

(43) Date de la publication internationale  
7 août 2014 (07.08.2014)

W I P O I P C T

(51) Classification internationale des brevets :  
H01L 21/02 (2006.01) H01L 31/032 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR20 13/05285 1

(22) Date de dépôt international :  
26 novembre 2013 (26.11.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1350741 29 janvier 2013 (29.01.2013) 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). LARRAMONA, Gerardo; 5, Cour des Miracles, Place de Provence, Garbejaire Bat. 109, F-06560 Valbonne (FR). BOURDAIS, Stéphane; "Les Colibris", 10 allée des Palmiers, F-06600 Antibes (FR). CHONE, Christophe; 327 Chemin des Campons, F-06480 La Colle sur Loup (FR). CUCCARO, Yan; Bâtiment les Lys, 130 rue Max Jacob, F-06600 Antibes (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, LT, 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, 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))

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

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE COUCHE MINCE D'ABSORBEUR À BASE DE SULFURE(S) DE CUIVRE, ZINC ET ÉTAÏN, COUCHE MINCE RECUITE ET DISPOSITIF PHOTOVOLTAÏQUE OBTENU

(57) Abstract : The present invention provides a compact crystallized thin layer, having large grains, of absorber material essentially made of Cu, Zn and Sn sulfide(s), preferably CZTS, which has less defects and preferably has an improved composition homogeneity and/or a reduced secondary-phase content, by carrying out a dual-annealing method in predetermined atmospheres of the thin layers of particles of an absorber material made of copper, zinc and tin sulfide, preferably CZTS, deposited on a substrate covered with molybdenum (Mo), said thin annealed absorber layer deposited onto said Mo substrate imparting improved photovoltaic properties to a photovoltaic device including same.

(57) Abrégé : La présente invention fournit une couche mince cristallisée compacte, à gros grains, de matériau absorbeur constitué essentiellement de sulfure(s) de Cu, Zn et Sn, de préférence de CZTS, 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 déterminées des couches minces de particules d'un dit matériau absorbeur à base de sulfure de cuivre, zinc et étain, de préférence de CZTS, déposées 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 2014/118444 A1

Procédé de préparation de couche mince d'absorbeur à base de sulfure(s) de cuivre, zinc et étain, couche mince recuite et dispositif photovoltaïque obtenu.

La présente invention concerne un procédé de fabrication de film ou couche mince de sulfure(s) métallique 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) métallique 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 Cu-Zn-Sn-S (à savoir  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  connue comme CZTS dénommée aussi kesterite), déposée sur un substrat recouvert de molybdène (ci-après désigné par « substrat Mo »),
- une couche mince CZTS sur substrat Mo recuite ainsi obtenue, 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 m<sup>2</sup> ce qui représente un rendement photovoltaïque nominale typique de l'ordre de 10-15%. Le

problème principal des dispositifs du type Si est leur coût de fabrication et leur bilan énergétique. 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 Cd, Se ou 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 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 11.1% (Todorov et al. Adv. Energy Mat. 2012).

La structure la plus répandue de dispositif photovoltaïque basé sur le matériau absorbeur CZTS 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), 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  $\text{In}_2\text{S}_3$  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).

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.

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 2007.

La présente invention concerne une couche mince d'un matériau absorbeur à base de sulfure(s) de cuivre, zinc et étain, de préférence CZTS, notamment avec des pourcentages variables autour du composé stœchiométrique  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , déposée sur un substrat recouvert de molybdène.

La différence majeure entre les différents dispositifs photovoltaïques comprenant une couche d'absorbeur CZTS réside dans le mode de fabrication de la couche de CZTS elle-même.

Des couches minces de CZTS ont été déposées par différents méthodes, utilisant des techniques de dépôt sous vide ou des techniques de dépôt à pression atmosphérique, notamment en utilisant des solutions ou suspensions dans des liquides. Dans la plupart des techniques, on dépose une ou plusieurs couches en utilisant des précurseurs comme des métaux (Cu, Sn, Zn ou des alliages), des mélanges de sulfures d'un seul métal ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnS}_2$ ), des

sels des métaux dissoutes (avec ou sans précurseur de soufre), ou ses combinaisons. Dans d'autres techniques, on part du matériau CZTS déjà formé, comme des dispersions colloïdales, encres ou pâtes à base des particules (de taille micrométrique ou nanométrique) de CZTS (pour des dépôts liquides) ou de la poudre CZTS compactée en pastille frittée (pour des dépôts sous vide). Ces techniques permettent un meilleur contrôle de la stœchiométrie, lors de l'étape de fabrication des particules CZTS, avec un risque moindre de présence de phases secondaires, puisque le matériau de départ est le même que celui d'arrivée.

Les procédés de dépôt sous vide ont un coût de fabrication plus élevé. Parmi les procédés de dépôt avec des solutions liquides de précurseurs, celui utilisant le solvant hydrazine a permis d'atteindre un rendement photovoltaïque élevé, mais le solvant utilisé est très toxique. D'autres procédés mettant en œuvre des solutions liquides de précurseurs utilisent d'autres solvants pas ou peu toxiques, et des techniques telles que la tournette (« spin coat », en anglais) ou l'électro-dépôt. Cependant, ils présentent des désavantages telles 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 CZTS.

Les procédés de dépôt utilisant des dispersions colloïdales ou encres des particules du matériau CZTS, par des techniques telles que la pulvérisation (« spray » en anglais) ou le coulage en bande (« tape casting » en anglais), permettent un dépôt en continu, ce qui est préférable industriellement pour réduire le temps de fabrication et augmenter la reproductibilité.

La présente invention concerne le dépôt de la couche d'absorbeur par un procédé de dépôt à partir d'une dispersion colloïdale sous forme liquide déposée à pression atmosphérique, par exemple par pulvérisation ou par impression, ou d'une pâte déposée par exemple par coulage en bande, pour une fabrication de dispositifs photovoltaïques de

type couche mince à base du matériau absorbeur CZTS, par dépôt rapide et à bas coût en utilisant des dispersions colloïdales ou des pâtes.

Différentes publications décrivent des couches CZTS réalisées avec des solutions colloïdales, des encres ou des pâtes à base de nanoparticules ou microparticules de CZTS. Dans certaines publications, la solution colloïdale ou encre est constituée d'un mélange de sulfures d'un ou deux métaux (comme Cu-S, Zn-S, Sn-S, Cu-Sn-S) (Akhavan et al., J. Solid State Chem. 189, 2, 2012, Todorov et al., Thin Solid Films 517, 2541, 2009), Wang et al., J. Alloys & Compounds 539, 237, 2012, et Zhou et al. Solar Energy Mat. & Solar Cells, 94, 2042, 2010). Ces articles rapportent une morphologie des couches à petits grains et/ou poreuse, ainsi qu'une faible performance photovoltaïque des dispositifs photovoltaïques fabriqués avec ces couches. Cette morphologie pourrait expliquer, au moins en partie, cette mauvaise performance.

Le dépôt de la couche CZTS est suivi, en général, d'un recuit à une température élevée, notamment aux alentours de 500°C. Un rôle possible du recuit est de permettre aux précurseurs présents dans la couche de réagir pour aboutir à la phase CZTS, dans les cas où celle-ci n'est pas encore formée à la fin du dépôt. Dans certains cas, le recuit est réalisé dans une atmosphère qui contient un précurseur de soufre (S), parce que la couche de précurseurs en est déficitaire ou parce que l'on observe une perte de soufre sous un recuit sans sa présence. Un autre rôle du recuit est d'augmenter la taille de grains et, éventuellement, densifier la couche, qui sont des propriétés requises pour une bonne performance photovoltaïque (en diminuant les recombinaisons possibles des porteurs de charge aux joints de grains, ou en évitant le court-circuit entre les parties du substrat Mo non-recouvertes (notamment des trous laissés dans la couche CZTS) et les couches au-dessus de la couche CZTS).

Différent types de recuits sont connus dans l'état de l'art. Ils se différencient principalement par le type d'atmosphère sous laquelle le recuit est réalisé. On connaît notamment des recuits sous atmosphère

neutre (azote ou argon notamment) à différentes pressions ou sous vide; ils sont appropriés pour les couches qui ont déjà un contenu suffisant en S. On connaît aussi des recuits sous atmosphère contenant un précurseur de soufre, notamment du gaz  $H_2S$  (typiquement dilué dans l'argon ou l'azote) ou de la vapeur de S élémentaire (en chauffant de la poudre de S placée dans la même enceinte du recuit ou dans une enceinte annexe); ce type de recuit est notamment utilisé pour des couches des précurseurs CZTS qui ne contiennent pas ou sont déficitaires en S; des variantes de recuit sous Se élémentaire ou sous  $H_2Se$  sont connues pour échanger une partie du S par Se, pour ainsi arriver à une composition d'absorbeur du type CZTSSe.

Un exemple de recuit dans une atmosphère de  $H_2S$  est décrit dans l'article de Maeda et al. (Solar Energy Materials and Solar Cells, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Vol. 95 n° 10 pp 2855-2860 - 31 mai 2011), qui se rapporte à la préparation de couches minces de particules de CZTS par la méthode dite de « sol-gel » dans laquelle la couche est déposée sur un substrat en utilisant directement des précurseurs de sels de métaux sans utiliser de précurseurs chalcogénure notamment sans utiliser de précurseurs sulfure ou de soufre. Dans cet article, la couche déposée sur le substrat subit un unique recuit. Les couches de CSTZ obtenues dans cet article présentent une morphologie dans laquelle les gros grains de particules ne sont pas accolés en contact les uns contre les autres pour former une couche compacte mais présentent des trous nombreux et de grandes tailles. Les propriétés de la couche de CZTS obtenues (voir tableau 3 de cet article) fournissent un rendement photovoltaïque faible de pas plus de 2,23% et des valeurs d'intensité de courant à circuit ouvert « short circuit current »  $J_{sc}$  très faibles, à savoir inférieure ou égale à  $10 \text{ mA/cm}^2$ , ce qui représente des valeurs de moitié inférieure à ce qui est usuellement considéré comme nécessaire pour une couche d'absorption de CZTS approprié dans un dispositif photovoltaïque.

Enfin, on connaît aussi des recuits sous atmosphère contenant de la vapeur de SnS, pouvant aussi contenir de la vapeur de S, (en chauffant des poudres de ces composés dans la même enceinte ou une enceinte annexe à celle du recuit); ce type de recuit est appliqué quand on suspecte la formation des phases secondaires comme le SnS ou la perte de Sn. Dans une variante, on utilise atmosphère contenant de la vapeur de SnSe dans le cas où on vise une composition CZTSSe.

Tous ces procédés de recuit sont faits dans une seule étape, dans une même atmosphère.

Le rôle du recuit est spécialement important pour des dépôts utilisant de dispersions colloïdales (ou encres ou pâtes) de particules, pour lesquelles il s'avère difficile de densifier la couche et d'augmenter suffisamment la taille des grains.

Un autre problème lors de la fabrication des couches CZTS est la présence de défauts dans les grains de CZTS eux-mêmes, qui peuvent favoriser la recombinaison de porteurs de charge, 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 CZTS est celui de la présence indésirable des phases cristallines secondaires, en particulier des phases binaires et ternaires de sulfures d'un seul ou respectivement deux des métaux Cu, Zn et Sn, comme les composés Cu-S, Zn-S, Sn-S ou respectivement Cu-Sn-S. Dans les cas des dépôts à partir de dispersions colloïdales comprenant des particules de CZTS déjà formées, ces phases secondaires peuvent 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 SnS, qui pourrait être formé lors d'une décomposition du CZTS en sulfures d'un



seul métal ( $\text{Cu}_2\text{S}$  plus  $\text{ZnS}$  plus  $\text{SnS}_2$ ), suivie d'une décomposition de  $\text{SnS}_2$  en  $\text{SnS}$ .

Enfin, d'autres auteurs proposent des structures de couche CZTS totalement différentes, comme dans WO 2012/071288 et WO 2012/071289, où on décrit des couches de CZTS dites « MGL » constituées de particules de CZTS de tailles micrométriques, définies en page 9 ligne 25 à 29, qui sont liées (« embeded ») par une matrice inorganique. Dans les couches obtenues, les gros grains de particules de CZTS ne sont pas directement en contact les uns contre les autres, mais ils sont entourés d'une dite matrice plus ou moins amorphe et dont les gros grains sont séparés les uns des autres. Le rôle de la matrice inorganique est d'assurer l'adhérence des gros grains entre eux et sur le substrat. La couche d'absorbeur obtenue n'est donc pas homogène en cristallinité ni en composition. Les dispositifs photovoltaïques réalisés avec cette couche présentent des rendements photovoltaïques inférieurs à 0,1%.

Un but de la présente invention est de fournir un procédé de préparation de couche mince de matériau absorbeur constitué essentiellement de sulfure(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  $x+y+z=100\%$ , de préférence un composé CZTS, à partir de dispersions de particules de sulfure(s) de Cu, Zn et Sn, de préférence de dispersion de particules de CZTS, sous forme liquide, telle qu'une encre, ou sous forme de pâte, pour obtenir une couche cristallisée compacte, à gros grains, accolés en contact direct entre eux, avec moins de défauts et de préférence une homogénéité de la composition améliorée et/ou ne contenant pas ou peu de phases secondaires cristallines, notamment pas ou peu de phases binaires ou ternaires cristallines de sulfures d'un ou respectivement deux métaux choisis entre le Cu, Zn et Sn.

Un autre but de la présente invention est de fournir des dispositifs photovoltaïques de type comprenant une couche mince à base du matériau absorbeur CZTS, présentant une performance photovoltaïque améliorée, notamment des tensions à circuit ouvert supérieures à 0,45V et des courants à court-circuit supérieurs à  $10\text{mA/cm}^2$  et un rendement supérieur à 3%.

On entend ici par :

- «CZTS», le composé constitué au moins majoritairement, de préférence essentiellement, de sulfure(s) de Cu, Zn et Sn sous forme de composé quaternaire Cu-Zn-Sn-S, avec des pourcentages atomiques (c'est-à-dire le pourcentage de nombre d'atomes) 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  $x+y+z=100\%$ , le composé stœchiométrique dont les pourcentages atomiques Cu :Zn :Sn sont de 50:25:25 correspondant au composé  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , n'étant pas nécessairement la meilleure composition du point de vue qualité photovoltaïque.

- «matériau absorbeur constitué essentiellement de sulfure(s) de Cu, Zn et Sn », ledit matériau est constitué essentiellement de Cu, Zn et Sn et S, le composé pouvant contenir un petit pourcentage de pas plus de 4% (pourcentages atomiques) d'impuretés provenant d'autres éléments tels 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 et/ou provenant du substrat et/ou l'enceinte du dépôt ou du recuit dans laquelle la fabrication a été réalisée ;

- «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 homogène est due à la lenteur de la séparation des 2 phases solide et respectivement liquide.

- «dispersion de particules sous forme de pâte à base de particules», une dispersion similaire à un dit liquide, mais trop visqueuse pour couler et pouvant contenir des nanoparticules ou des microparticules de plus grandes tailles, notamment jusqu'à 5  $\mu\text{m}$ , de préférence de pas plus de 2  $\mu\text{m}$  ;

- «particules amorphes », des particules pas ou peu cristallisées, c'est-à-dire se caractérisant par l'absence de pic de diffraction bien défini mesuré par la technique diffraction de rayons X (dénommée DRX) ;

- «couche mince », une couche d'épaisseur de 0,5 à 5  $\mu\text{m}$ , de préférence de 0,5 à 3  $\mu\text{m}$  ;

- «couche dense» ou «couche compacte», une couche constituée de gros grains accolés en contact direct entre eux, au moins sur une partie de leur surface externe, et le taux de recouvrement de la surface du substrat par le dépôt de CZTS est de plus de 95%, plus particulièrement plus de 98%, et dont la couche présente une porosité inférieure à 10%, idéalement ne présentant pas de porosité apparente ;

- «gros grains», des particules de taille moyenne supérieure ou égale à 500 nm, plus particulièrement, une taille moyenne de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  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 1/50 à l'aire du pic principal de la phase cristalline quaternaire CZTS 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.

Selon la présente invention, on a découvert que l'on pouvait obtenir une couche cristallisée compacte constituée essentiellement de gros grains cristallins, accolés en contact direct entre eux, de dit matériau absorbeur constitué essentiellement de sulfure(s) de Cu, Zn et Sn, de préférence de CZTS, avec moins de défauts voire une homogénéité de composition améliorée et/ou un contenu réduit de phases secondaires, avec notamment pas ou peu de phases binaires ou ternaires cristallines de sulfures d'un ou respectivement deux métaux choisis entre le Cu, Zn et Sn, en réalisant un procédé de double recuit dans des atmosphères déterminées des couches minces de particules d'un dit matériau absorbeur à base de sulfure de cuivre, zinc et étain, déposées 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 conformément au but de la présente invention, notamment des tensions à circuit ouvert supérieures à 0,45V et des courants à court-circuit supérieurs à 10 mA/cm<sup>2</sup> et un rendement supérieur à 3%.

En particulier, les couches d'absorbeur ainsi obtenues confèrent des performances photovoltaïques améliorées au matériau absorbeur déposé sur un substrat.

Plus précisément, la présente invention fournit un procédé de fabrication d'une couche mince de matériau absorbeur composé essentiellement de sulfure(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%, de préférence sous forme de composé quaternaire Cu-Zn-Zn-S ci-après désigné par un composé CZTS, à gros

grains cristallins de tailles moyennes au moins de 500 nm, 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 ou de pâte, lesdites particules étant des nanoparticules de sulfure(s) de Cu, Zn et Sn de tailles inférieures à 500 nm, de préférence de particules de 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 particules pour obtenir des gros grains cristallins de tailles moyennes d'au moins 500 nm, sur une épaisseur de 0,5 à 5  $\mu\text{m}$ , de préférence de 0,5 à 3  $\mu\text{m}$ ,

caractérisé en ce que ledit traitement thermique comprend deux étapes de recuit dans des atmosphères différentes suivantes successives, à savoir:

- une première étape de recuit dans une atmosphère de gaz neutre tel que l'azote ( $\text{N}_2$ ) ou l'argon (Ar), et

- une deuxième étape de recuit dans une atmosphère de gaz neutre tel que l'azote ( $\text{N}_2$ ) ou l'argon (Ar) contenant du  $\text{H}_2\text{S}$ , de préférence contenant plus de 0,1%, de préférence encore plus de 1% en proportion molaire de  $\text{H}_2\text{S}$  notamment de 3 à 5%.

Le procédé de recuit des couches minces selon l'invention est avantageux en ce que :

- La première étape de recuit permet d'obtenir une densification et une croissance de taille des grains de la couche de particules ; et

- La deuxième étape de recuit permet d'améliorer l'homogénéité, notamment réduire le nombre de défauts et/ou réduire le contenu de phases secondaires qui ont pu apparaître lors de la première étape de recuit, et de recombinaison les phases binaires ou ternaires en une phase quaternaire CZTS, et/ou la passivation de la surface du Mo accessible à cause de trous présents dans la couche.

Plus particulièrement, on densifie la couche et on fait croître les grains avant recuit grâce à un premier recuit en atmosphère neutre en présence du substrat Mo, qui pourrait produire une certaine ségrégation de phases (tel que le SnS) et/ou une augmentation des défauts. Le deuxième recuit en H<sub>2</sub>S semble permettre de réduire les défauts et/ou de régénérer le CZTS, sans dégrader la taille des grains obtenu lors du premier recuit, grâce peut-être à l'oxydation du Sn(II) vers Sn(IV), qui est son degré d'oxydation dans le CZTS.

Ce procédé de recuit peut être réalisé avec les deux étapes de recuit bien différenciées, avec un cycle de refroidissement entre les deux étapes de recuit 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.

Dans une variante de réalisation, dans la première étape, lesdites particules de ladite dispersion de particules peuvent être un mélange de particules de plusieurs sulfures d'un ou deux métaux choisis parmi Cu, Zn et Sn, de préférence des particules d'un seul métal comme Cu<sub>2</sub>S, CuS, ZnS, SnS, SnS<sub>2</sub> ou des particules deux métaux comme Cu-Sn-S.

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 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 aqueuse, alcoolique ou hydro-alcoolique, de préférence une dispersion colloïdale hydro-alcoolique liquide de nanoparticules amorphes primaires de tailles de 2 à 100 nm de préférence inférieures à 30 nm, notamment de 3 à 20 nm.

Plus particulièrement, ladite dispersion colloïdale consiste en desdites nanoparticules en dispersion dans un solvant de dispersion consistant dans une dispersion aqueuse, alcoolique ou hydro alcoolique de nanoparticules amorphes, 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.

Plus particulièrement encore, ladite dispersion colloïdale ne contient pas de ligands organiques tels que définis ci-dessus. On entend ici par « nanoparticules primaires », des nanoparticules telles qu'obtenues avant leur agrégation ultérieure éventuelle sous forme d'agrégat de plus grande taille de plusieurs nanoparticules primaires entre elles.

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 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 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 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.

Plus particulièrement, à l'étape g), on ré-disperse ladite pâte humide de l'étape f) dans un solvant de dispersion comprenant, de préférence consistant dans une dispersion aqueuse, alcoolique ou hydro alcoolique, l'alcool de ladite solution alcoolique ou hydro alcoolique étant, le cas échéant, un alcool non toxique, notamment un alcool autre que le méthanol.

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 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, notamment une molécule organique substituée par au moins un groupe choisi parmi les groupes aminé ( $-NH_2$ ), thiol ( $-SH$ ), amide ou thioamide, notamment  $-CONH_2$  ou  $-CSNH_2$ , et/ou des groupes d'acide organique (tels que le groupe acide carboxylique  $-COOH$  ou un groupe acide phosphorique, notamment  $-PO_3H_2$ ).

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 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 amorphes (concentration, stabilité du colloïde, viscosité, non toxicité), permettant de former un colloïde liquide, homogène et stable avec des nanoparticules amorphes 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 apparaît 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 selon l'invention est donc particulièrement avantageux en ce que :

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

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 ledit métal et la présence concomitante de précurseur sulfure.

Cette rapidité de réaction des précurseurs à l'étape c), contribue à obtenir des nanoparticules amorphes et 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 petites tailles de nanoparticules confèrent une plus grande stabilité du colloïde de nanoparticules obtenues à l'étape c), celles-ci restant stable au moins deux jours à température ambiante.

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 amorphes 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,
- il permet la mise en œuvre de solvant aqueux en l'absence de solvant toxique et/ou de ligand organique à liaison covalente et sans ajout d'acide,
- 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
- 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.

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 amorphes sur un substrat.

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  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{SnCl}_4$  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 amorphes 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 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 portée à au moins 100°C, pour former sur un dit substrat, une couche d'épaisseur de 0,5 à 15  $\mu\text{m}$  de préférence d'environ 0,5 à 10  $\mu\text{m}$  avant recuit.

Dans un mode préféré de réalisation du procédé de préparation de couche mince selon l'invention, après l'étape 2) de traitement thermique par double recuit, on réalise une étape de nettoyage chimique de ladite couche à l'aide d'une solution acide, de préférence une solution de HCl, puis ladite couche mince est rincée avec de l'eau et séchée. Ce traitement de nettoyage chimique permet d'améliorer les performances d'un dispositif photovoltaïque contenant une dite couche mince d'absorbeur, comme démontré ci-après.

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 composé essentiellement de sulfure(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  $x+y+z=100\%$  de composition homogène composé essentiellement de CZTS, à gros grains cristallins de tailles moyennes d'au moins  $500\text{ nm}$  accolés en contact direct entre eux, ladite couche mince d'absorbeur d'épaisseur de  $0,5$  à  $5\text{ }\mu\text{m}$ , de préférence de  $0,5$  à  $3\text{ }\mu\text{m}$ , ladite couche mince d'absorbeur étant déposée sur une couche de molybdène d'un substrat, de préférence du verre, recouvert d'une dite couche de molybdène, obtenue 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  $95\%$ , de préférence plus de  $98\%$ , et présente une porosité inférieure à  $10\%$ , de préférence une porosité inférieure à  $1\%$ . On entend ici par « porosité » le pourcentage de volume vide entre lesdits gros grains accolés au sein de la couche.

Cette propriété de recouvrement de la surface du substrat obtenu par le procédé selon l'invention, avec un taux de recouvrement supérieur à  $95\%$ , 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 et exclusivement de gros grains cristal lins de CZTS accolés en contact direct entre eux et ne contient pas ou peu de phases secondaires cristallines, en particulier de sulfures de seulement un ou deux métaux choisis parmi Cu, Zn et Sn, notamment pas ou peu de SnS

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, le film présente une rugosité de surface avec une hauteur moyenne arithmétique des pics  $S_a$ , selon la norme ISO 25178, inférieure à la moitié de l'épaisseur  $e$  du film, de préférence inférieure à  $0,2 \times e$ , de préférence encore inférieure à  $0,15 \times e$  pour une surface d'au moins  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . La mesure de la rugosité de surface d'un film a été réalisée avec un microscope à force atomique (AFM) et microscope à sonde locale (SPM), de modèle AFM/SPM de Agilent Tech. (U.S.A.), série 5100.

Plus la rugosité est grande, plus la surface réelle de la couche est grande et plus il peut y avoir des recombinaisons de surface lesquelles diminuent le rendement photovoltaïque du dispositif photovoltaïque contenant une dite couche d'absorbeur.

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 CZTS,

- 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 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.

Dans les exemples ci-après, lorsque l'on réalise un double recuit, lors de la première étape l'atmosphère du gaz est constituée exclusivement d'azote ou d'argon, et lors de la deuxième étape l'atmosphère est constituée d'azote ou d'argon contenant 3% de H<sub>2</sub>S dénommée dans la présente description « atmosphère d'H<sub>2</sub>S ».

Les figures 1A et 1B montrent deux images MEB des couches CZTS en vue par-dessus : compacte et à gros grains comme celle obtenue dans l'Exemple 1 recuite selon l'invention (figure 1A) et poreuse comme dans l'exemple comparatif 4, recuite avec une seule étape sous atmosphère H<sub>2</sub>S (figure 1B).

La figure 2 montre deux diffractogrammes de rayons X (DRX) des couches CZTS : la couche obtenue dans l'Exemple 1, recuite selon l'invention (diffractogramme a); et la couche obtenue dans l'exemple comparatif 3, recuite avec une seule étape sous atmosphère N<sub>2</sub> (diffractogramme b). Les diffractogrammes ont été obtenus avec un appareil commercial utilisant la radiation Cu K alpha. Les flèches sur le diffractogramme (b) correspondent à la phase secondaire SnS. Les



valeurs Cps («Count per second ») en ordonnées sont en échelle linéaire (« Lin »).

La figure 3 représente des courbes I-V des dispositifs photovoltaïques CZTS : la courbe (a) correspond à une couche CZTS recuite selon le procédé de l'invention, selon l'Exemple 2, la courbe (b) correspond à une couche CZTS recuite à une étape sous atmosphère  $N_2$ , selon l'Exemple comparatif 3 ; la courbe (c) correspond à une couche CZTS recuite à une étape sous atmosphère  $H_2S$ , selon l'Exemple comparatif 4 ; la courbe (d) correspond à une couche CZTS recuite à deux étapes (première sous  $N_2$ , deuxième sous vapeurs de SnS et S), selon l'Exemple comparatif 8.

La figure 4 représente les courbes I-V des dispositifs photovoltaïques comprenant une couche CZTS recuite selon le procédé de l'invention : la courbe (a) correspond à une couche de CZTS recuite selon l'exemple 2, la courbe (e) correspond à une couche de CZTS recuite selon l'exemple 3, avec une étape supplémentaire de nettoyage chimique à l'acide chlorhydrique de la couche de CZTS après recuit et avant le dépôt de la couche tampon CdS.

La morphologie des couches CZTS (épaisseur, taux de recouvrement, porosité, taille de grains) peut être vérifiée par 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 tranche.

Les phases cristallines présentes dans les couches CZTS peuvent être analysées par Diffraction des Rayons X (DRX), typiquement 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

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  $1000 \text{ W/m}^2$ . 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.

Dans l'exemple 1 on décrit la fabrication d'une couche mince CZTS en utilisant une dispersion colloïdale des particules CZTS et le procédé de double recuit de la présente invention. Chaque étape de recuit comprend une rampe de montée depuis la température ambiante jusqu'à la température maximum (typiquement dans un temps de 50 minutes), suivie d'un plateau à cette température maximum (typiquement de 15 à 60 minutes), suivi d'un refroidissement jusqu'à température ambiante.

Dans l'exemple 2 on décrit la fabrication d'un dispositif photovoltaïque fait avec la couche mince CZTS de l'Exemple 1. Dans les exemples comparatifs 3 à 6 on décrit des couches et des dispositifs faits avec la même technique mais recuites selon un procédé de recuit à une seule étape (une seule atmosphère).

La couche CZTS de l'exemple comparatif 3, recuite sous atmosphère neutre d'azote, est compacte et à gros grains (de l'ordre d'un micromètre). Elle présente des phases cristallines secondaires, spécialement du SnS, tel que montré par analyse de diffraction de rayons X (DRX) ; la cartographie EDX montre quelques zones beaucoup plus riches en Cu et quelques zones plus riches en Zn par rapport à la composition moyenne de la couche. Des dispositifs photovoltaïques faits avec ce type de couche ont montré un rendement bas, inférieur à 1%.

La couche CZTS de l'exemple comparatif 4, recuite sous atmosphère contenant du gaz  $\text{H}_2\text{S}$  dilué dans l'argon ou dans l'azote,

présente très peu ou pas de phases cristallines secondaires telles que le SnS, comme montré par DRX. Les couches ne sont pas assez denses et les grains ne sont pas assez grands. Des dispositifs photovoltaïques faits avec ce type de couche présentaient une performance très basse.

La couche CZTS de l'exemple comparatif 5, recuite sous atmosphère contenant de la vapeur de S élémentaire, présente très peu ou pas de phases secondaires telles que le SnS, comme montré par DRX. Les couches ne sont pas assez denses et les grains ne sont pas assez grands.

La couche CZTS de l'exemple comparatif 6, recuite sous atmosphère contenant de la vapeur de SnS, présente peu de phases secondaires telles que le SnS (estimé à moins de 1%), comme montré par DRX. Les couches ne sont pas assez denses et les grains ne sont pas assez grands.

La couche CZTS de l'exemple 1 a été recuite en deux étapes, une première sous atmosphère neutre de  $N_2$ , et une deuxième sous atmosphère de  $H_2S$  dilué dans du  $N_2$  ou Ar. Après la deuxième étape de recuit, la couche garde la compacité et la taille de grains obtenus après la première étape. Elle ne présente pas ou peu de phases secondaires telles que le SnS (estimé à moins de 0,5%), comme montré par DRX ; la cartographie EDX montre quelques zones riches en Zn, pas des zones différenciées riches en Cu, le reste étant homogène, avec le même taux que la moyenne de la couche.

Les dispositifs photovoltaïques CZTS de l'exemple 2 faits avec des couches recuites de l'exemple 1 avec ce procédé de recuit à deux étapes ont montré des performances photovoltaïques largement améliorées, notamment, des rendements supérieurs à 3% et des tensions à circuit-ouvert supérieurs à 0,45V, plus particulièrement supérieurs à 0,5V. La performance de ces dispositifs peut être amélioré par un ajustement plus précis de la composition de la couche (tel que connu dans l'état de

l'art) et par des ajustements des épaisseurs et compositions de couches annexes (tampon, conductrice avant et arrière).

Dans l'exemple comparatif 10 on montre l'effet du substrat Mo par rapport à un substrat verre lors d'un recuit en atmosphère neutre ; le substrat Mo permet d'obtenir une couche compacte, contrairement au substrat verre.

Dans l'exemple 11 on décrit la fabrication d'un dispositif photovoltaïque fait avec la couche mince CZTS de l'Exemple 1, suivi d'une étape de nettoyage chimique, le dispositif photovoltaïque étant fini comme dans l'exemple 2.

Le Tableau 1 ci-après résume les résultats des analyses des couches CZTS sur substrat Mo après plusieurs types de recuit à une étape.

On a réalisé d'autres recuits à deux étapes, où la première étape était un recuit sous  $N_2$  et la deuxième étape était un recuit dans une atmosphère contenant des vapeurs de S, de  $SnS + S$ , ou de  $SnS_2$ , tel que décrit dans les exemples comparatifs 7 à 9. La morphologie ou homogénéité des couches et/ou la performance photovoltaïque n'étaient pas satisfaisantes.

Le Tableau 2 ci-après résume les résultats des analyses des couches CZTS sur substrat Mo après plusieurs types de recuit à deux étapes.

Le Tableau 3 ci-après résume les performances des dispositifs faits avec des couches CZTS sur Mo recuites avec différents procédés de recuit.

Le recuit était réalisé avec une rampe de montée en température de 50 minutes depuis la température ambiante jusqu'à la température maximale, suivie d'un plateau à cette température maximale, suivi d'un

refroidissement jusqu'à la température ambiante naturellement ou forcé pour aller plus vite.

TABLEAU 1 : Analyse des couches CZTS sur substrat Mo après plusieurs types de recuit à une étape ; une couche CZTS sur substrat verre (sans Mo) est rajouté à titre comparatif.

Descriptif du Recuit	Morphologie(MEB)		Phases autres que CZTS assignées par DRX	Homogénéité Cartographie Cu-Zn-Sn par EDX
	Compacité	Taille de grains		
Pas de recuit	Pas dense	~10nm	Amorphe	Homogène Pas des zones différenciées
525°C 15-60 min, sous N <sub>2</sub>	Dense	1µm	SnS	Zones riches en Cu, ou en Zn, ou légèrement en Sn
525°C 15 min, sous N <sub>2</sub> ; substrat verre sans Mo	Pas dense	<500nm	Pas de SnS	
525°C 15-60 min, sous atmosphère SnS	Pas dense	<500nm	SnS	
550°C 60 min, sous atmosphère SnS	Dense	~1µm	SnS	
550°C 60 min, sous atmosphère S	Pas dense	<500nm	SnS	
570°C 60 min, sous atmosphère S	Pas dense	500nm-1µm	Pas de SnS	
600°C 60 min, sous atmosphère S	Pas dense*	<500nm-1µm	Pas ou peu de SnS	
525°C 60 min, sous atmosphère H <sub>2</sub> S	Pas dense	<500nm	Pas ou peu de SnS	
600°C 60 min, sous atmosphère H <sub>2</sub> S	Pas dense*	<500nm	Pas ou peu de SnS	

\* le substrat verre est courbé après recuit

TABLEAU 2 : Analyse des couches CZTS sur substrat Mo après plusieurs types de recuit à deux étapes

1ère étape de recuit	2ème étape de recuit	Morphologie (MEB)	Phases autres que CZTS assignées par DRX	Homogénéité Cartographie Cu-Zn-Sn par EDX
50'rampe, 525°C 15min, sous N <sub>2</sub>	50'rampe, 525°C 60min, sous H <sub>2</sub> S	Dense Grains ~1µm	Pas ou peu de SnS	Petites zones légèrement riches en Zn
50'rampe, 525°C 15min, sous N <sub>2</sub>	50'rampe, 525°C 60min, sous S	Dense Grains attaqués	SnS	
50'rampe, 525°C 15min, sous N <sub>2</sub>	50'rampe, 525°C 60min, sous SnS+S	Dense Présence surcouche d'aspect différent	Peu de SnS	
50'rampe, 525°C 15min, sous N <sub>2</sub>	50'rampe, 525°C 60min, sous SnS <sub>2</sub>	Dense	Peu de SnS	

TABLEAU 3 : Performances des dispositifs faits avec des couches CZTS sur Mo recuits avec différent procédés, et mesurés à une irradiance de 1000W/m<sup>2</sup> à 25°C selon les exemples 1 à 10.

1ère étape de recuit	2ème étape de recuit	Rendement [%]	Photo-courant [mA/cm <sup>2</sup> ]	Tension à circuit ouvert [V]
50'rampe, 525°C 15min, sous azote	-	<0,6%	<8 mA/cm <sup>2</sup>	<0,25V
50'rampe, 525°C 60min, sous H <sub>2</sub> S	-	<0, 1%	< 1 mA/cm <sup>2</sup>	<0, 1 V
50'rampe, 525°C 15min, sous N <sub>2</sub>	50'rampe, 525°C 60min, sous SnS+S	Faible	Faible	<0,005V
50'rampe, 525°C 15min, sous N <sub>2</sub>	50'rampe, 525°C 60min, sous SnS <sub>2</sub>	Faible	Faible	<0,01 5V
50'rampe, 525°C 15min, sous N <sub>2</sub>	50'rampe, 525°C 60min, sous H <sub>2</sub> S	>3%	10-17mA/cm <sup>2</sup>	0,45-0, 63V

Exemple 1. Fabrication d'une couche mince de CZTS en utilisant une dispersion colloïdale de CZTS et recuite avec un procédé de recuit à deux étapes, une première en atmosphère neutre, et une deuxième en atmosphère H<sub>2</sub>S.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, ZnCl<sub>2</sub> et SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O dans l'eau/acétonitrile avec une solution aqueuse de NaSH, à température ambiante et sous atmosphère neutre d'azote, selon la réaction globale :



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 ZnCl<sub>2</sub> et 893 mg de SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O 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, agglomérées et de tailles entre 2 et 7 nm typiquement.



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  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ; 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 CZTS cristallisé sur substrat de verre recouvert de molybdène.

Le dépôt du film de CZTS a été fait par pulvérisation (« spray » en anglais) dans une boîte à gants remplie d'azote. On a préparé une dispersion colloïdale en mélangeant 2 volumes de la dispersion colloïdale éthanolique finale obtenue conformément au paragraphe A ci-dessus avec 18 volumes d'eau. 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 du spray utilisée a été un flacon pulvérisateur sur éprouvette en verre borosilicate. Pour l'injection de la solution colloïdale dans la buse, l'application d'une pression d'azote a été contrôlée de façon intermittente : ouvert 0,3 seconde puis attente 1,7 seconde, ce cycle de 2 secondes étant maintenu pendant la durée du dépôt, qui a été de 2 minutes et demie. La distance buse-substrat a été d'environ 15 cm avec un flux moyen de gaz porteur azote de 14 L/min à une pression de bouteille azote de 0,2 bar au dessus de la pression atmosphérique. On a obtenu ainsi une couche colorée uniforme à la vue.

On a réalisé une première étape de recuit sous atmosphère  $\text{N}_2$  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 en température (ci-après dénommée par « rampe ») pendant 50 minutes suivi d'un refroidissement naturel à température ambiante aux alentours de 25-30°C.

On a réalisé une 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 avec une montée en température pendant 50 minutes et un refroidissement naturel jusqu'à une température ambiante de  $20-40^{\circ}C$ .

Après ce double recuit la couche était dense ou compacte et la taille de grains de l'ordre de  $1\ \mu m$ , d'après une analyse MEB en vue dessus. Une vue de section du film obtenu après recuit a montré des épaisseurs du film CZTS aux alentours de 2 à  $3\ \mu m$ . Le film présente une rugosité de surface avec une hauteur moyenne arithmétique des pics,  $S_a$ , de 250 nm pour de surfaces d'analyse d'au moins  $20 \times 20\ \mu m^2$ . D'après l'analyse DRX les pics correspondant à la phase cristalline secondaire SnS (comme montré sur la Figure 2) n'étaient pas présents ou ils étaient très faibles (pour différents échantillons faits dans les mêmes conditions). La cartographie EDX de la composition atomique élémentaire des trois métaux dans la couche a révélé quelques zones micrométriques légèrement plus riches en Zn de plus de 10% par rapport au pourcentage Cu:Zn:Sn moyen de la couche.

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

Sur la couche CZTS de l'Exemple 1 on a déposé une couche tampon de CdS de 50 nm approximativement, par dépôt chimique (Chemical Bath Déposition, CBD, en anglais), suivant la procédure usuel de l'état de l'art. Sur cette couche on a déposé successivement une couche transparente de ZnO de 50 nm approximativement, suivie d'une couche transparente conductrice d'oxyde d'indium dopé Sn (ITO, en anglais) de 250 nm approximativement, par pulvérisation cathodique magnétron en utilisant un appareil commercial. Ensuite, le substrat a été divisé en 16 cellules électriquement isolées, des dimensions  $0,5 \times 0,5$  cm. Un petit point 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 en réalisant des courbes courant-tension sous simulateur solaire, tel que décrit dans le brevet FR2899385.

Le rendement photovoltaïque (ou efficacité photovoltaïque) a été calculé à partir des caractéristiques électriques courant-tension de la diode 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 irradiation de  $1000 \text{ W/m}^2$  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 un rendement supérieur à 3%, avec des courants à court-circuit de 10 à  $17 \text{ mA/cm}^2$  et des tensions à circuit ouvert de 0,45 à 0,63V.

Exemple comparatif 3. Fabrication d'une couche mince de CZTS en utilisant une dispersion colloïdale de CZTS et recuite avec une seule étape de recuit dans une atmosphère neutre de  $\text{N}_2$ , et d'un dispositif photovoltaïque du type couche mince réalisé avec cette couche.

On a préparé une couche comme dans l'Exemple 1, mais recuite seulement avec la première étape sous atmosphère  $\text{N}_2$ . Avant recuit la couche était poreuse et formée de petits grains de  $\sim 10 \text{ nm}$ . Après ce recuit la couche était dense et la taille de grains de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$ . D'après l'analyse DRX, outre la phase CZTS, on a détecté des pics

correspondant à la phase SnS. La cartographie EDX de la composition atomique élémentaire des trois métaux dans quelques parties de la couche a révélé quelques zones micrométriques très riches en Cu (plus de 25%), ou plus riches en Zn, ou en Sn par rapport au pourcentage Cu:Zn:Sn moyen de la couche.

D'autres conditions de recuit (en diminuant le temps de montée ou en augmentant la température du plateau) ont donné des résultats similaires.

Avec cette couche on a fabriqué des dispositifs photovoltaïques en suivant la procédure de l'Exemple 2. Le meilleur rendement a été inférieur à 0,6%, les courants à court-circuit ont été inférieures à 8 mA/cm<sup>2</sup> et les tensions à circuit ouvert inférieures à 0,25V.

Exemple comparatif 4. Fabrication d'une couche mince de CZTS en utilisant une dispersion colloïdale de CZTS et recuite avec une étape dans une atmosphère de H<sub>2</sub>S, et d'un dispositif photovoltaïque du type couche mince réalisé avec cette couche.

On a préparé des couches comme dans l'Exemple 1, mais recuites seulement avec une seule étape, sous atmosphère H<sub>2</sub>S (dilué dans l'azote ou dans l'argon), de façon similaire à la deuxième étape de l'Exemple 1, avec une température du plateau entre 525 et 600°C.

La couche après ce recuit n'était pas dense, mais poreuse, et la taille de grains était inférieure à 500nm. D'après l'analyse DRX les pics correspondant à la phase secondaire SnS n'étaient pas présents ou ils étaient très faibles (pour différents échantillons faits dans les mêmes conditions).

Avec des couches recuites à 560°C on a fabriqué des dispositifs photovoltaïques en suivant la procédure de l'Exemple 2. Le meilleur rendement a été <0,1%, les courants à court-circuit inférieures à 1 mA/cm<sup>2</sup> et les tensions à circuit ouvert inférieures à 0,1V.

Exemple comparatif 5. Fabrication d'une couche mince de CZTS en utilisant une dispersion colloïdale de CZTS et recuite avec une étape dans une atmosphère contenant de la vapeur de S.

On a préparé des couches comme dans l'Exemple 1, mais recuites seulement avec une seule étape, sous atmosphère contenant de la vapeur de S. Le recuit a été réalisé sur une plaque chauffante placée dans une boîte à gants remplie à l'azote sec : Un creuset contenant de la poudre de S a été placé à côté de la couche à recuire, les deux couverts par une cloche en verre, sur une plaque chauffante avec couvercle. Le cycle de chauffe était similaire à celui du recuit sous  $N_2$  de l'Exemple 3, avec un plateau entre 550 et 600°C.

La couche après ce recuit n'était pas dense, mais poreuse. La taille de grains était inférieure à 500nm pour le plateau à 550°C, et ~500nm-lpm ou inférieur pour les plateaux à 570-600°C. D'après l'analyse DRX les pics correspondant à la phase secondaire SnS n'étaient pas présents ou ils étaient très faibles (pour différents échantillons faits dans les mêmes conditions).

Exemple comparatif 6. Fabrication d'une couche mince de CZTS en utilisant une dispersion colloïdale de CZTS et recuite avec une étape dans une atmosphère contenant de la vapeur de SnS.

On a préparé des couches comme dans l'Exemple 1, mais recuites seulement avec une seule étape, sous atmosphère contenant de la vapeur de SnS. Le recuit a été réalisé sur une plaque chauffante placée dans une boîte à gants remplie à l'azote sec : Un creuset contenant de la poudre de SnS a été placé à côté de la couche à recuire, les deux couverts par une cloche en verre, sur une plaque chauffante avec couvercle. Le cycle de chauffe était similaire à celui du recuit sous  $N_2$  de l'Exemple 3, avec un plateau entre 525 et 550°C.

La couche après le recuit avec le plateau à 525°C n'était pas dense, mais poreuse, et la taille de grains était inférieure à 500nm. La couche après le recuit avec le plateau à 550°C était dense et la taille de

grains était de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ . D'après l'analyse DRX les pics correspondant à la phase secondaire SnS étaient présents pour la couche après le recuit avec le plateau à 525°C, et ils étaient plus intenses pour la couche après le recuit avec le plateau à 550°C.

Exemple comparatif 7. Fabrication d'une couche mince de CZTS en utilisant une dispersion colloïdale de CZTS et recuite avec un procédé de recuit à deux étapes, une première en atmosphère neutre, et une deuxième en atmosphère contenant de la vapeur de S.

On a préparé une couche comme dans l'Exemple 1, recuite avec deux étapes, une première étape sous atmosphère  $\text{N}_2$  (comme dans l'Exemple 1), et une deuxième étape dans une atmosphère contenant de la vapeur de S (et pas du  $\text{H}_2\text{S}$  comme dans l'Exemple 1). La deuxième étape de recuit a été réalisée sur une plaque chauffante placée dans une boîte à gants remplie à l'azote sec : Un creuset contenant de S a été placé à côté de la couche à recuire, les deux couverts par une cloche en verre, sur une plaque chauffante avec couvercle. Le cycle de chauffe été similaire à celui du recuit sous  $\text{N}_2$  de l'Exemple 3, avec un plateau à 525°C.

La couche après ce recuit était dense, mais les grains présentaient en surface un aspect corrodé différent de celui de l'Exemple 1, comme si elle avait été attaquée. D'après l'analyse DRX les pics correspondant à la phase secondaire SnS étaient présents.

Exemple comparatif 8. Fabrication d'une couche mince de CZTS en utilisant une dispersion colloïdale de CZTS et recuite avec un procédé de recuit à deux étapes, une première étape de recuit en atmosphère neutre, et une deuxième étape dans une atmosphère contenant de la vapeur de SnS et de S, et d'un dispositif photovoltaïque du type couche mince réalisé avec cette couche.

On a préparé une couche comme dans l'Exemple 1, recuite avec deux étapes, une première étape sous atmosphère  $\text{N}_2$  (comme dans l'Exemple 1), et une deuxième étape dans une atmosphère contenant de

la vapeur de SnS et S (et pas du  $H_2S$  comme dans l'Exemple 1). La deuxième étape de recuit a été réalisée sur une plaque chauffante placée dans une boîte à gants remplie à l'azote sec : Un creuset contenant de la poudre de SnS et de S a été placé à côté de la couche à recuire, les deux couverts par une cloche en verre, sur une plaque chauffante avec couvercle. Le cycle de chauffe été similaire à celui du recuit sous  $N_2$  de l'Exemple 3, avec un plateau à 525°C.

La couche après ce recuit était dense, avec la présence d'une surcouche d'aspect différent de celui de l'Exemple 1, sans joints de grains bien définis. D'après l'analyse DRX les pics correspondant à la phase secondaire SnS étaient très faibles.

Avec cette couche on a fabriqué des dispositifs photovoltaïques en suivant la procédure de l'Exemple 2. Les performances ont été très faibles, avec de courants à court-circuit et des tensions à circuit ouvert très faibles.

Exemple comparatif 9. Fabrication d'une couche mince de CZTS en utilisant une dispersion colloïdale de CZTS et recuite avec un procédé de recuit à deux étapes, une première en atmosphère neutre, et une deuxième en atmosphère contenant de la vapeur de  $SnS_2$ , et d'un dispositif photovoltaïque du type couche mince réalisé avec cette couche.

On a préparé une couche comme dans l'Exemple 1, recuite avec deux étapes, une première étape sous atmosphère  $N_2$  (comme dans l'Exemple 1), et une deuxième étape dans une atmosphère contenant de la vapeur de  $SnS_2$  (et pas du  $H_2S$  comme dans l'Exemple 1). La deuxième étape de recuit a été réalisée sur une plaque chauffante placée dans une boîte à gants remplie à l'azote sec : Un creuset contenant de la poudre de  $SnS_2$  a été placé à côté de la couche à recuire, les deux couverts par une cloche en verre, sur une plaque chauffante avec couvercle. Le cycle de chauffe été similaire à celui du recuit sous  $N_2$  de l'Exemple 3, avec un plateau à 525°C.

La couche après ce recuit était dense. D'après l'analyse DRX les pics correspondant à la phase secondaire SnS étaient très faibles.

Avec cette couche on a fabriqué des dispositifs photovoltaïques en suivant la procédure de l'Exemple 2. Les performances ont été très faibles, avec des courants à court-circuit et des tensions à circuit ouvert très faibles.

Exemple comparatif 10. Fabrication d'une couche mince de CZTS sur un substrat verre, sans couche de molybdène, en utilisant une dispersion colloïdale de CZTS et recuite avec une seule étape de recuit dans une atmosphère neutre de N<sub>2</sub>.

On a préparé une couche comme dans l'Exemple 3, mais sur un substrat verre sodo-calcique sans couche de molybdène, et recuite seulement avec la première étape sous atmosphère N<sub>2</sub>. La couche n'était pas dense, mais poreuse, et la taille moyenne de grains était de moins de 500nm.

Exemple 11. Fabrication d'un dispositif photovoltaïque du type couche mince réalisé avec une couche CZTS fabriquée et recuite comme dans l'Exemple 1, et finalisé comme dans l'Exemple 2 mais avec une étape de nettoyage chimique.

La couche CZTS de l'Exemple 1 a été immergée dans une solution d'acide 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. Immédiatement après on a déposé la couche tampon CdS et le reste de couches pour finir le dispositif photovoltaïque comme dans l'Exemple 2.

La couche présentée dans cet exemple présentait une épaisseur et rugosité identique à celle de l'exemple 2.

Les meilleures performances ont donné des rendements de 5%, avec des courants à court-circuit jusqu'à 19 mA/cm<sup>2</sup>, supérieurs aux



dispositifs de l'Exemple 2 où le traitement de nettoyage chimique avec solution acide n'avait pas été effectué, comme montré sur la figure 4.

Il y a lieu de noter que la Voc et le facteur de forme pour le dispositif photovoltaïque obtenu selon cet exemple sont dans la même fourchette de valeurs que pour les dispositifs photovoltaïques de l'exemple 2.

D'autres nettoyages chimiques, tels qu'avec des solutions d'ammoniaque ou de cyanure de potassium, n'ont pas amélioré les performances.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une couche mince de matériau absorbeur composé essentiellement de sulfure(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  $x+y+z=100\%$ , de préférence sous forme de composé quaternaire Cu-Zn-Sn-S ci-après désigné par un composé CZTS, à gros grains cristallins de tailles moyennes au moins de  $500\text{nm}$ , 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 ou de pâte, lesdites particules étant des nanoparticules de sulfure(s) de Cu, Zn et Sn de tailles inférieures à  $500\text{nm}$ , de préférence des particules de 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  $300^{\circ}\text{C}$ , de préférence au moins  $450^{\circ}\text{C}$ , pour obtenir une cristallisation et une croissance des nanoparticules pour obtenir des gros grains cristallins de tailles moyennes d'au moins  $500\text{nm}$ , sur une épaisseur de  $0,5$  à  $5\text{ }\mu\text{m}$ , de préférence de  $0,5$  à  $3\text{ }\mu\text{m}$ ,

caractérisé en ce que ledit traitement thermique comprend deux étapes de recuit dans des atmosphères différentes suivantes successives, à savoir:

- une première étape de recuit dans une atmosphère de gaz neutre tel que l'azote ( $\text{N}_2$ ) ou l'argon (Ar), et
- une deuxième étape de recuit dans une atmosphère de gaz neutre tel que l'azote ( $\text{N}_2$ ) ou l'argon (Ar) contenant du  $\text{H}_2\text{S}$ , de

préférence contenant plus de 0,1%, de préférence encore plus de 1% en proportion molaire de  $H_2S$ .

2. Procédé de préparation selon la revendication 1, 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 590°C, et la durée de traitement à ladite température maximale est de 10 à 120 minutes.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite dispersion de particules est une dispersion colloïdale aqueuse, alcoolique ou hydro-alcoolique, de préférence une dispersion colloïdale hydro-alcoolique liquide de nanoparticules amorphes primaires de tailles de 2 à 100 nm, de préférence 3 à 20 nm.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que 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

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 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.

5. Procédé de préparation selon la revendication 4, caractérisé en ce que :

- 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  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{SnCl}_4$  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 amorphes de sulfure(s) de Cu, Zn et Sn, de préférence de composé CZTS.

6. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que à l'étape 1), on pulvérise une dite dispersion aqueuse colloïdale 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 0,5 à 15  $\mu\text{m}$  de préférence d'environ 0,5 à 10  $\mu\text{m}$  avant recuit.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'après l'étape 2) de traitement thermique, on réalise une étape de nettoyage chimique de ladite couche mince recuite à l'aide d'une solution acide, de préférence une solution d'acide chlorhydrique, puis ladite couche mince nettoyée est rincée avec de l'eau et séchée.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, 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.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que 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.

10. Couche mince et compacte de matériau absorbeur à base de particules de sulfure(s) de cuivre, zinc et étain, composée essentiellement de sulfure(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  $x+y+z=100\%$ , de composition homogène composée essentiellement de CZTS, à gros grains cristallins de tailles moyennes d'au moins 500nm accolés en contact direct entre eux, ladite couche mince d'absorbeur d'épaisseur de 0,5 à 5  $\mu\text{m}$ , de préférence de 0,5 à 3  $\mu\text{m}$ , 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'une des revendications 1 à 9.

11. Couche mince de matériau absorbeur déposée sur un substrat selon la revendication 10, 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 95%, de préférence plus de 98%, et dont la couche présente une porosité inférieure à 10%, de préférence pas de porosité apparente.

12. Couche mince selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que ladite couche mince de matériau absorbeur est de composition homogène ne contenant pas ou peu de phases secondaires cristallines, en particulier de sulfures de seulement un ou deux métaux choisis parmi Cu, Zn et Sn, notamment pas ou peu de SnS.

13. 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 ou 12.

14. Dispositif photovoltaïque selon la revendication 13 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 CZTS,
- 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), recouverte d'une couche conductrice transparente, de préférence d'oxyde d'indium dopé étain (ITO en anglais) ou oxyde de zinc dopé aluminium (AZO, en anglais), et
- des fins collecteurs métalliques sur ladite couche transparente de contact avant.

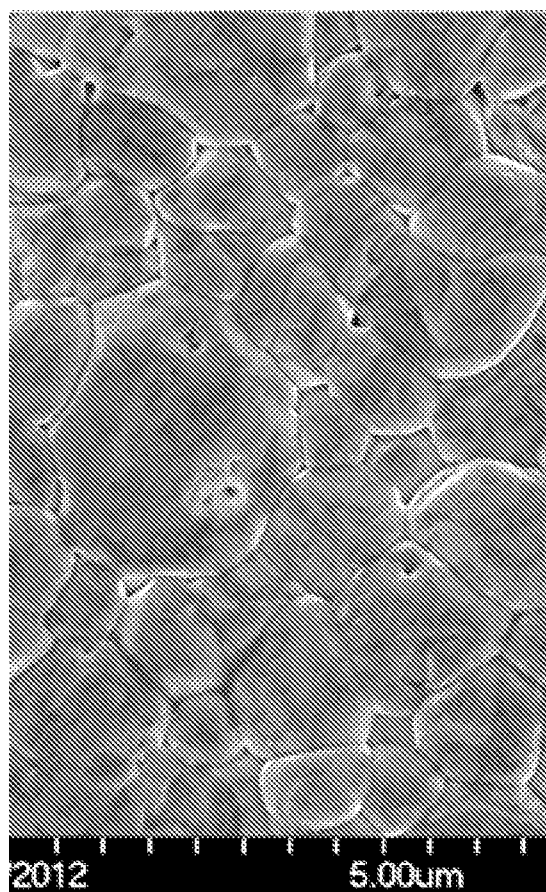


FIG.1A

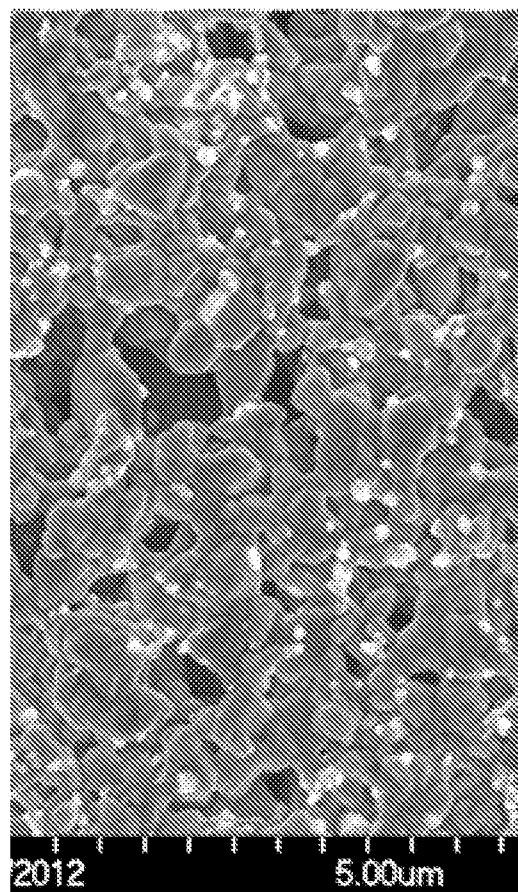


FIG.1B

2/3

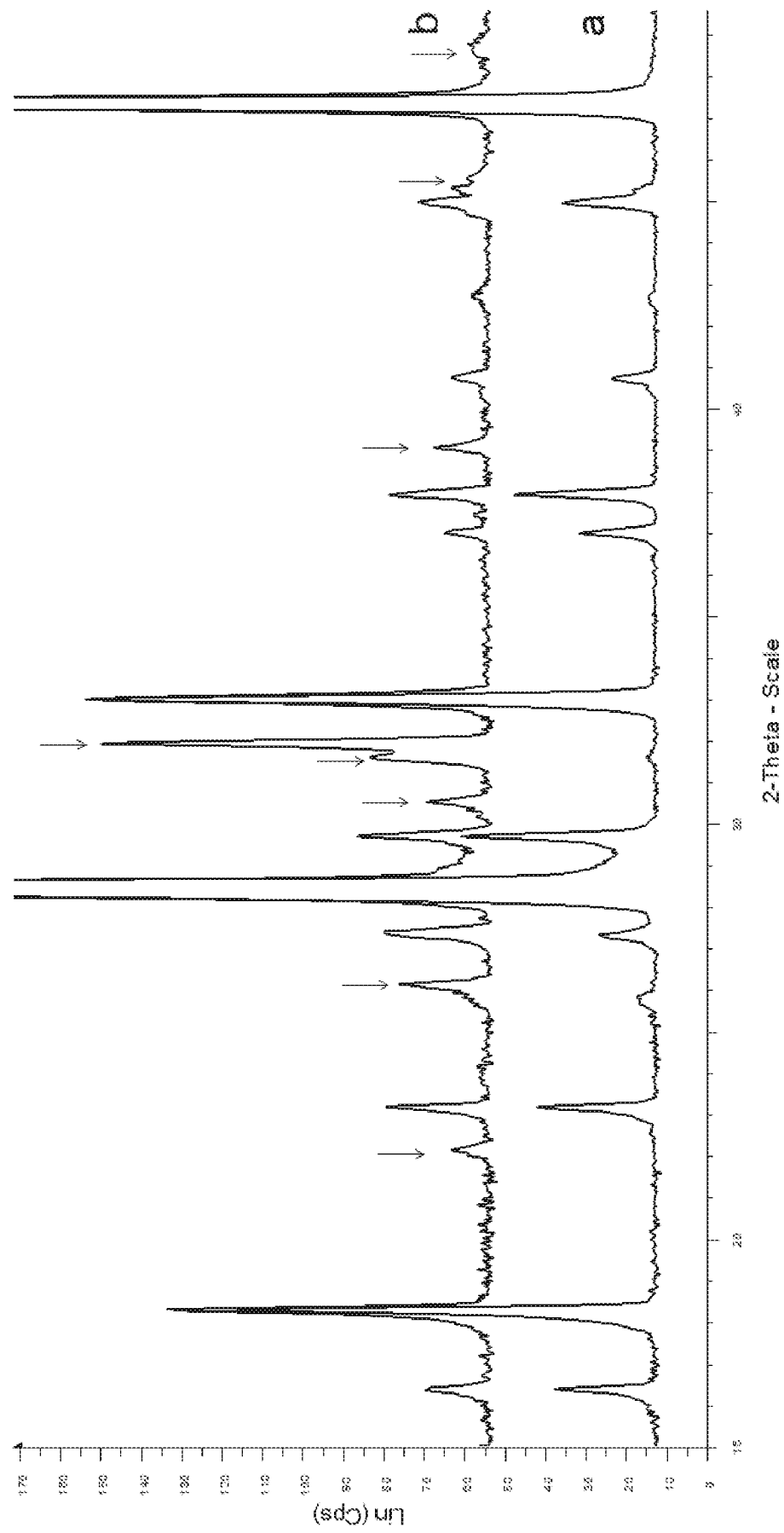


FIG.2



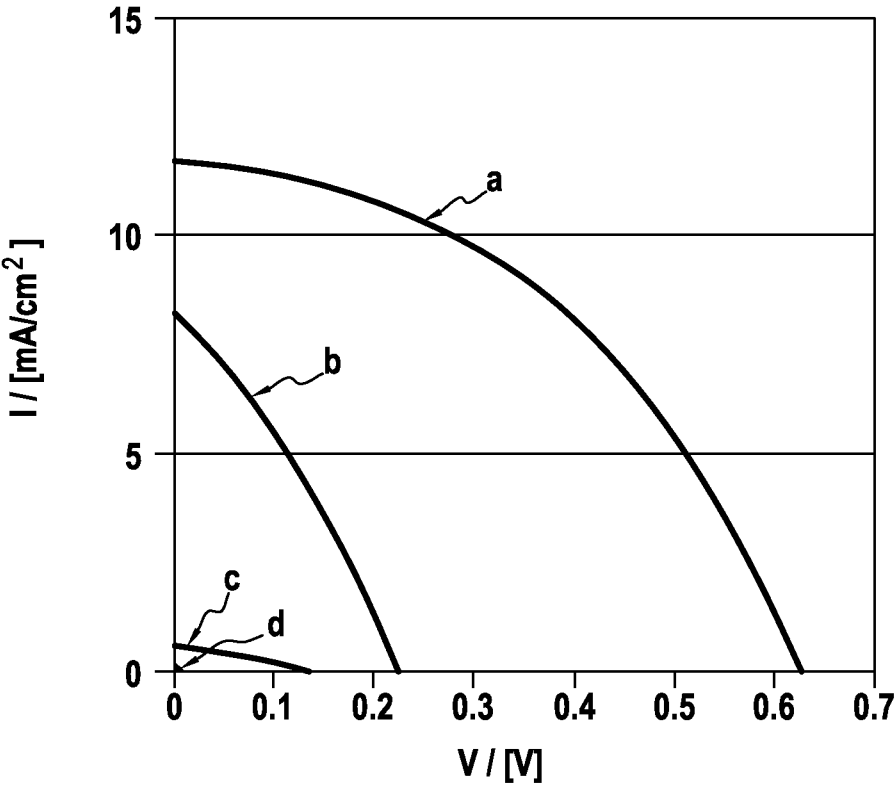


FIG.3

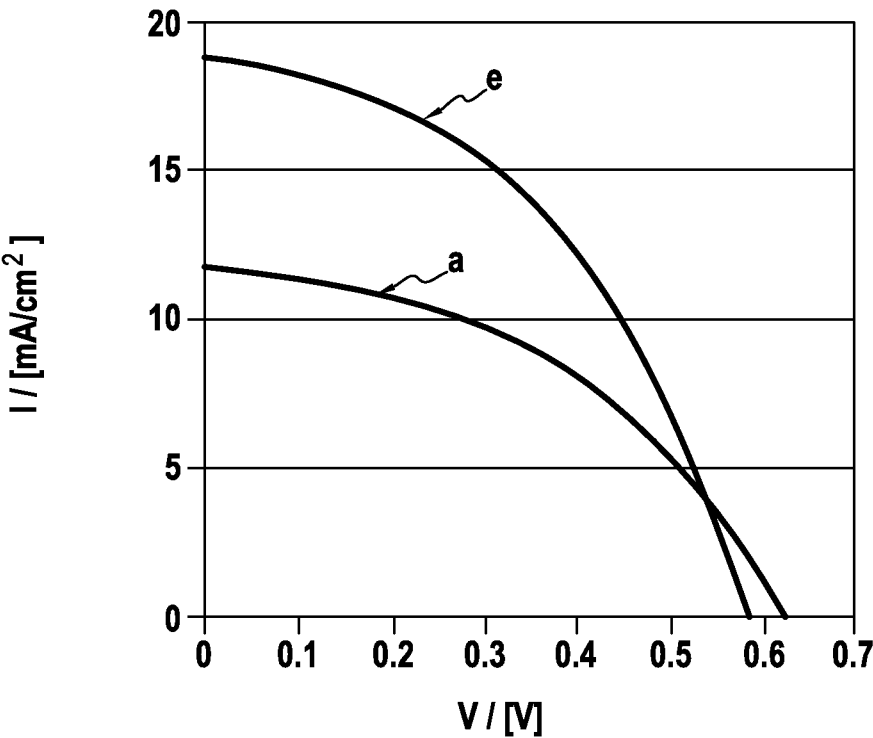


FIG.4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/052851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. H01L21/02 H01L31/032  
 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 , WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>KAZUYA MAEDA ET AL: "Influence of HS concentrati on on the properti es of CuZnSnSthin films and solar cel ls prepared by sol gel sul furi zati on", SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol . 95, no. 10, 31 May 2011 (2011-05-31) , pages 2855-2860, XP028241483, ISSN: 0927-0248, DOI : 10.1016/J .SOLMAT.2011.05.050 [retri eved on 2011-06 -18] abstract tabl e 1 figure 7 "2. Expérimental "; page 2856 "3.3. SEM images"; page 2858</p> <p>-/- .</p>	10-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Spécial catégories of cited documents :

"A" document defining the général 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 spécial 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

27 January 2014

Date of mailing of the international search report

03/02/2014

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

Schmitt, Christi an

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/052851

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>-----</p> <p>Wo 2012/071288 AI (DU PONT [US] ; CAO YANYAN [US] ; CATRON JR JOHN W [US] ; JOHNSON LYNDKA KA) 31 May 2012 (2012-05-31)  page 9, line 12 - line 16  page 44, line 24 - page 45, line 8  page 58, line 19 - page 59, line 6  page 65, line 8 - page 67, line 5</p> <p>-----</p>	1-3 ,6-14
X	<p>Wo 2012/071289 A2 (DU PONT [US] ; CAO YANYAN [US] ; JOHNSON LYNDKA KAYE [US] ; LU MEIJUN [US]) 31 May 2012 (2012-05-31)  page 23, line 22 - line 24  page 28, line 33  page 33, line 18 - line 23  page 40, line 31 - page 41, line 18  page 41, line 19 - page 42, line 3  page 44, line 30 - line 32  page 45, line 6 - line 13</p> <p>-----</p>	1-3 ,6-14
A	<p>Ankur Khare: "Synthesis And Characterization of Copper Zinc Tin Sulfide Nanoparticles And Thin Films" ,  , 30 June 2012 (2012-06-30) , XP055080983 ,  Retrieved from the Internet:  URL: <a href="http://conservancy.umn.edu/bitstream/33748/1/Khare_umn_0130E_12926.pdf">http://conservancy.umn.edu/bitstream/33748/1/Khare_umn_0130E_12926.pdf</a>  [retrieved on 2013-09-25]  page 28, line 1 - page 29, line 22  page 48, line 1 - page 51, line 21  page 96, line 16 - line 27  page 18, line 12 - line 13</p> <p>-----</p>	4,5
A	<p>TANAKA ET AL: "Préparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors" ,  SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS,  ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM,  NL,  vol . 91, no. 13, 5 June 2007 (2007-06-05) ,  pages 1199-1201 , XP022104549 ,  ISSN : 0927-0248  the whole document</p> <p>-----</p>	10-14
A	<p>wo 2012/071287 AI (DU PONT [US] ; CAO YANYAN [US] ; DENNY JR MICHAEL S [US] ; JOHNSON LYNDKA) 31 May 2012 (2012-05-31)  the whole document</p> <p>-----</p>	1-14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/052851

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)			Publication date
Wo	2012071288	AI	31-05-2012	CN	103221471	A	24-07-2013
				JP	2013544938	A	19-12-2013
				WO	2012071288	AI	31-05-2012
-----							
Wo	2012071289	A2	31-05-2012	NONE			
-----							
Wo	2012071287	AI	31-05-2012	CN	103222062	A	24-07-2013
				JP	2013544038	A	09-12-2013
				KR	20130121129	A	05-11-2013
				US	2013221489	AI	29-08-2013
				WO	2012071287	AI	31-05-2012
-----							

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052851

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
INV. H01L21/02 H01L31/032  
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 , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>KAZUYA MAEDA ET AL: "Influence of HS concentrati on on the properti es of CuZnSnSthin films and solar cel ls prepared by sol gel sul furi zati on", SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol . 95, no. 10, 31 mai 2011 (2011-05-31) , pages 2855-2860, XP028241483 , ISSN : 0927-0248, DOI : 10.1016/J .SOLMAT.2011.05 .050 [extrai t le 2011-06-18] abrégé tabl eau 1 figure 7 "2. Expérimental "; page 2856 "3.3. SEM images"; page 2858</p> <p>-/--</p>	10-14



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

27 janvi er 2014

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/02/2014

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

Schmi tt, Chri sti an

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	<p>-----</p> <p>Wo 2012/071288 AI (DU PONT [US] ; CAO YANYAN [US] ; CATRON JR JOHN W [US] ; JOHNSON LYNDA KA) 31 mai 2012 (2012-05-31)  page 9, ligne 12 - ligne 16  page 44, ligne 24 - page 45, ligne 8  page 58, ligne 19 - page 59, ligne 6  page 65, ligne 8 - page 67, ligne 5</p> <p>-----</p>	1-3 ,6-14
X	<p>Wo 2012/071289 A2 (DU PONT [US] ; CAO YANYAN [US] ; JOHNSON LYNDA KAYE [US] ; LU MEIJUN [US]) 31 mai 2012 (2012-05-31)  page 23, ligne 22 - ligne 24  page 28, ligne 33  page 33, ligne 18 - ligne 23  page 40, ligne 31 - page 41, ligne 18  page 41, ligne 19 - page 42, ligne 3  page 44, ligne 30 - ligne 32  page 45, ligne 6 - ligne 13</p> <p>-----</p>	1-3 ,6-14
A	<p>Ankur Khare: "Synthesis And Characterization of Copper Zinc Tin Sulfide Nanoparticles And Thin Films" ,  30 juin 2012 (2012-06-30) , XP055080983 ,  Extrait de l'Internet:  URL: <a href="http://conservancy.umn.edu/bitstream/133748/1/Khare_umn_0130E_12926.pdf">http://conservancy.umn.edu/bitstream/133748/1/Khare_umn_0130E_12926.pdf</a>  [extrait le 2013-09-25]  page 28, ligne 1 - page 29, ligne 22  page 48, ligne 1 - page 51, ligne 21  page 96, ligne 16 - ligne 27  page 18, ligne 12 - ligne 13</p> <p>-----</p>	4,5
A	<p>TANAKA ET AL: "Préparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors" ,  SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS,  ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM,  NL,  vol . 91, no. 13, 5 juin 2007 (2007-06-05) ,  pages 1199-1201 , XP022104549 ,  ISSN : 0927-0248  le document en entier</p> <p>-----</p>	10-14
A	<p>Wo 2012/071287 AI (DU PONT [US] ; CAO YANYAN [US] ; DENNY JR MICHAEL S [US] ; JOHNSON LYNDA) 31 mai 2012 (2012-05-31)  le document en entier</p> <p>-----</p>	1-14

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/052851

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
Wo 2012071288	AI	31-05-2012	CN 103221471 A 24-07-2013
			JP 2013544938 A 19-12-2013
			WO 2012071288 AI 31-05-2012
-----			
Wo 2012071289	A2	31-05-2012	AUCUN
-----			
wo 2012071287	AI	31-05-2012	CN 103222062 A 24-07-2013
			JP 2013544038 A 09-12-2013
			KR 20130121129 A 05-11-2013
			US 2013221489 AI 29-08-2013
			wo 2012071287 AI 31-05-2012
-----			