



THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat

Présenté par : NADIA SEBAA

Intitulé

Couches minces Cu_2ZnSnS_4 élaborées par bain chimique et pyrolyse de spray pour application aux cellules photovoltaïques.

Faculté : *Physique*
Département : *Technologie des matériaux*
Domaine : *Sciences des matériaux*
Filière : *Physique*
Intitulé de la Formation : *Sciences des matériaux*

Devant le Jury Composé de :

| <i>Membres de Jury</i> | <i>Grade</i> | <i>Qualité</i> | <i>Domiciliation</i> |
|-----------------------------|--------------|-------------------|-----------------------------|
| <i>HIADSI Saïd</i> | <i>Pr</i> | <i>Président</i> | <i>USTO-MB</i> |
| <i>ADNANE Mohamed</i> | <i>Pr</i> | <i>Rapporteur</i> | <i>USTO-MB</i> |
| <i>BERRABAH Bedhiaf</i> | <i>Pr</i> | <i>Examineurs</i> | <i>Université de Tiaret</i> |
| <i>BELDJILALI Sid Ahmed</i> | <i>MCA</i> | | <i>USTO-MB</i> |
| <i>DJELLOUL Abdelkader</i> | <i>MRA</i> | <i>Invité</i> | <i>CRTSE-Alger</i> |

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents :

Sebaa MOHAMED & HALIMA

Mon mari et surtout mon ange ABDERRAHMANE

Mes sœurs et frères

Et à toute ma famille

Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué au sein du Laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux de l'Université d'Oran des Sciences et de la Technologie Mohamed BOUDIAF.

Mes remerciements, avant tout, à **ALLAH** tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années d'études afin que je puisse arriver à ce stade.

A mon directeur de thèse, Professeur **Mohamed ADNANE**, qu'il me soit permis de le remercier et de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour son aide et ses encouragements au cours de ce travail, ses précieux conseils et la confiance dont il a fait preuve à mon égard et surtout pour sa patience avec moi durant toutes ces longues années .

Je tiens à remercier Monsieur **Saad HAMZAOU**, Professeur à l'université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran, de m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour ses précieux conseils, et encouragements, qui a mis à ma disposition tous les moyens disponibles au laboratoire.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur **HIADSI Said**, Professeur à la Faculté de Physique de l'USTO-MB pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter de présider le jury de cette thèse.

J'exprime toute ma gratitude et mes vifs remerciements à **Mr BENRABAH Bedhief** Professeur à l'Université de Tiaret, à **Mr BELDJILALI Sid Ahmed** Maitre de Conférence A à l'Université USTO-MB d'Oran pour avoir accepté d'examiner mon travail et participer à mon jury de thèse, et je remercie aussi **Mr DJELLOUL Abdelkader** Maitre de Recherche A d'avoir accepté d'être mon invité à cette soutenance.

Je tiens aussi à exprimer ici toute ma reconnaissance à mes enseignants **Mr ZERDALI Mokhtar**, et **Mr Toufik SAHRAOUI** et aussi **Mr TAB Abdelkader** pour m'avoir permis de travailler avec eux dans des bonnes conditions, et pour leur aide .Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde sympathie.

Je voudrais de tout cœur remercier ma famille. Je pense tout particulièrement à mon père et ma mère pour leur soutien et parce que sans eux, je n'aurais pas atteint ce stade. Votre amour a éclairé ma vie.

Table de matière

| | |
|--|-----|
| Dédicaces | i |
| Remerciements | ii |
| Résumé | iii |
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I : L'énergie photovoltaïque et cellules solaires à couches minces | |
| I.1 Aperçu | 4 |
| I.2 Le problème de l'énergie | 5 |
| I.3 L'énergie solaire | 8 |
| I.4 Les Cellules solaires..... | 9 |
| I.4.1 Différents types des cellules solaires..... | 9 |
| I.4.1.1 La première génération..... | 9 |
| I.4.1.2 La deuxième génération - Cellules solaires en couche mince..... | 10 |
| a. Silicium amorphe (a-Si) | 11 |
| b. Tellurure de cadmium (CdTe) | 11 |
| c. Cu(In,Ga)Se ₂ (CIGS)..... | 12 |
| I.4.2 Pour quoi les kesterites ? | 12 |
| I.4.3 Le Composé CZTS comme alternative au CIGS | 13 |
| I.4.4 Etude comparative du chalcogénide CZTS et CIGS..... | 14 |
| I.4.5 Cellules solaires à base de Cu ₂ ZnSnS ₄ | 15 |
| I.5 Tendances actuelles de la recherche | 17 |
| Références | 19 |

Chapitre II : Le CZTS sous toutes les coutures

| | |
|--|----|
| II.1 Histoire et besoins de recherche..... | 23 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| II.2 Structure cristalline et polymorphe | 25 |
| II.2.1 Phases secondaires dans les couches minces CZTS..... | 25 |
| II.2.2 Détection des phases secondaires dans le CZTS..... | 29 |
| II.3 Propriétés optoélectroniques..... | 32 |
| II.3.1 Structure de bande électronique et masses effectives..... | 32 |
| II. 3. 2 Défauts intrinsèques et propriétés électroniques..... | 35 |
| II.4. Techniques de dépôt de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en couches minces..... | 36 |
| II.4.1 Techniques de dépôt sous vide | 36 |
| a. Pulvérisation cathodique (sputtering)..... | 36 |
| b. Dépôt par évaporation thermique..... | 37 |
| c. Dépôt par laser pulsé (PLD : Pulsed Laser Deposition)..... | 39 |
| II.4.2 Techniques de dépôt hors vide | 39 |
| a. Méthode sol-gel | 39 |
| b. Electrodepot | 40 |
| c. Dépôt par spray pyrolyse | 42 |
| Références | 46 |

Chapitre III : Elaboration des couches minces CZTS et techniques de caractérisation.

| | |
|---|----|
| III.1 Synthèse des couches CZTS par voies chimiques..... | 51 |
| III.1.1 Préparation des substrats | 51 |
| III.1.2 Le dépôt de couches minces CZTS par bain chimique (CBD) | 53 |
| III.1.2.1 Montage expérimental utilise..... | 53 |
| III.1.2.2 Préparation des solutions | 53 |
| III.1.2.3 Condition expérimentales | 55 |
| III.1.2.4 Procédure de dépôt | 55 |
| III.1.3 : Le dépôt de couches minces CZTS par spray pyrolyse | 57 |
| III.1.3.1 Montage expérimental utilisé..... | 57 |
| III.1.3.2. Préparation de solution | 58 |
| III.1.3.3 Condition expérimentales | 59 |

| | |
|--|----|
| III.1.3.4 Procédure de dépôt | 59 |
| III.2 : Techniques de caractérisation | 60 |
| III.2.1- Diffraction a rayon X (DRX) | 60 |
| III.2.2- Spectroscopie Raman | 61 |
| III.2.3- Microscopie électronique a balayage (MEB) | 62 |
| III.2.4 L'analyse par dispersion de rayons X (EDAX)..... | 64 |
| III.2.5 Microscopie à force atomique (AFM) | 64 |
| III.2.6 Profil mètre..... | 65 |
| III.2.7 Spectrophotométrie UV-Visible..... | 66 |
| Références | 68 |

Chapitre IV : Résultats et discussions

| | |
|---|----|
| IV.1 Résultats de caractérisations pour les couches CZTS déposés par CBD..... | 69 |
| IV.1.1 Analyse MEB et EDS..... | 69 |
| IV.2 Résultats de caractérisations pour les couches CZTS déposés par spray pyrolyse..... | 70 |
| IV. 2. 1 La diffraction des rayons X (DRX) | 70 |
| IV.2.1.1 Détermination des paramètres de maille | 74 |
| IV.2.1.2 Détermination des coefficients de texturation..... | 75 |
| IV.2.1.3 : Taille des cristallites et déformations..... | 76 |
| IV. 2. 2 La spectroscopie Raman | 77 |
| IV. 2. 3 Compositions chimiques | 81 |
| IV. 2. 4 Analyses MEB et AFM | 82 |
| IV. 2. 5 Propriétés optiques | 83 |

| | |
|--|----|
| IV. 2. 5. 1 Transmission et absorption optique | 84 |
| IV. 2. 5. 2 Détermination de la largeur de bande interdite | 84 |
| IV.2. 5. 3 Détermination de l'énergie d'Urbach..... | 85 |
| IV.3 Résumé des résultats | 87 |
| Références | 88 |
| Conclusion générale | 90 |
| Liste des publications et communication..... | 92 |
| Liste des figures..... | 93 |
| Liste des tableaux | 96 |

Résumé

Parmi les semi-conducteurs quaternaires les plus promoteurs dans la fabrication des cellules solaires en couches minces, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) qui est devenu le plus semi-conducteur utilisé comme couche absorbante, en raison de ses propriétés physiques (énergie de bande interdite 1.4-1.6 eV avec un grand coefficient d'absorption plus de 10^4 cm^{-1}), et de son faible coût et surtout sa flexibilité dans la combinaison de plusieurs composés chimiques. Dans le travail présent, nous avons élaboré des couches minces CZTS sur des substrats en verre par deux techniques chimiques CBD et spray pyrolyse et nous avons ensuite analysé les couches élaborées par des différentes techniques de caractérisation.

Dans la première partie dans ce travail, nous avons commencé par l'élaboration des couches CZTS par la technique CBD mais nous avons trouvé une difficulté par ce que dans le cas d'un matériau quaternaire ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), la technique la plus efficace est de déposer le matériau couche par couche (multicouche) et de faire un recuit sous H_2S (sulfirisation) après la formation de chaque couche.

La deuxième partie, est consacrée à l'élaboration des couches CZTS par spray pyrolyse en utilisant deux différentes solutions aqueuses sur des substrats chauffés à 300°C . Nous avons donc choisi de varier les concentrations d'anions (S) et de cations (Cu, Zn, Sn). Le but de ce choix est d'ajuster la stœchiométrie de nos échantillons pour que le pourcentage de cuivre soit plus proche de 25%; en revanche, le zinc et l'étain sont autour de 12,5% et le soufre à 50%, et aussi pour améliorer leurs propriétés optiques.

La diffraction des rayons X (DRX) a montré la formation d'une structure kesterite avec des pics dominants dans les directions (112), (220) et (312). La spectroscopie Raman a confirmé l'existence d'une contrainte de compression interne dans les couches minces CZTS. L'analyse EDX a montré une meilleure stœchiométrie lors de l'optimisation des concentrations de précurseurs. Les films minces CZTS ont montré une faible transmission optique et une absorbance optique supérieure à $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Ce qui conduit que les films minces CZTS préparés par la technique de spray pyrolyse adaptés aux cellules solaires à base de CZTS.

Mots clés : $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Spray pyrolyse, DRX, UV-visible, AFM, Raman.

Introduction générale

Comme on le sait, le pétrole, le charbon et le gaz naturel produisent de l'énergie lorsqu'ils sont brûlés. Cependant, malgré leurs avantages à bien des égards tels que la création d'électricité, de véhicules à carburant, etc. Ces combustibles fossiles sont d'une part extrêmement nocifs pour l'homme et l'environnement et d'autre part des énergies non renouvelables et non durables. Par conséquent, les scientifiques explorent le potentiel des énergies respectueuses de l'environnement, renouvelables et durables. En effet, les ressources énergétiques renouvelables, telles que l'éolien, le solaire et l'hydroélectricité, offrent des alternatives propres aux énergies fossiles. Ils produisent peu ou pas de pollution ou de gaz à effet de serre, ils se régénèrent rapidement et peuvent être réutilisés encore et encore. Au sein de ces énergies renouvelables et durables, l'énergie solaire ou photovoltaïque est la source d'énergie la plus abondante et la plus puissante de la planète.

Récemment, le déploiement de dispositifs photovoltaïques suscite beaucoup d'attention dans le monde entier. Le rayonnement solaire reçu sur terre en une heure seulement est plus que ce que la population mondiale entière consomme en un an. 3, 850,000 10^{18} J d'énergie solaire reçue par la surface de la Terre par an. 7 heures d'énergie solaire dans les déserts peuvent répondre à l'exigence d'énergie mondiale annuelle. Dans ce contexte, les scientifiques du monde entier travaillent d'arrache-pied pour réduire les coûts de l'énergie solaire et s'attendent à ce qu'elle soit à un prix compétitif par rapport aux combustibles fossiles. Le photovoltaïque est une méthode de génération d'énergie électrique en convertissant le rayonnement solaire en électricité à courant continu à l'aide de semi-conducteurs qui présentent l'effet photovoltaïque. Actuellement, les dispositifs photovoltaïques dépendent d'un certain nombre de composés couramment utilisés, tels que le CdTe et le CIGSe, qui sont dangereux à manipuler et coûteux à obtenir. Malgré leur haut rendement de 17% (CdTe) et 20,8% (CIGSe) [1, 2], la toxicité du cadmium et du sélénium et la disponibilité, dans la croûte terrestre, de tellure, d'indium et de gallium utilisés respectivement comme précurseurs du CdTe et du CIGSe suscitent des inquiétudes.

Le besoin de composés alternatifs qui sont abondants dans la croûte terrestre et non toxiques devient essentiel pour la viabilité à long terme des dispositifs photovoltaïques à couches minces semi-conductrices. Compte tenu de toutes ces considérations, le film mince de Cuivre Zinc Tin Sulfure Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) est apparu aujourd'hui à l'avant-garde des applications photovoltaïques industrielles en tant qu'écologiquement bénin, assez abondant

sur notre planète et alternative bon marché. De plus, en raison de son coefficient d'absorption élevé jusqu'à 10^4 cm^{-1} , l'énergie directe de la bande interdite E_g de 1,4 à 1,5 eV et la conductivité de type p, le film mince CZTS est très approprié pour être utilisé comme absorbeur dans les dispositifs de cellules solaires.

Par conséquent, dans cette recherche, nous visons à élaborer des couches minces CZTS sur des substrats à faible coût (verre), par deux techniques d'élaboration : CBD et spray de pyrolyse, en changeant les concentrations des précurseurs. Cette thèse est structurée en quatre chapitres:

Le chapitre 1 de la thèse décrit les problèmes fournis par les combustibles fossiles et l'économie d'énergie ainsi que le besoin d'énergie solaire avec une description des cellules solaires à couches minces. Ce chapitre tente également de donner une image de divers matériaux possibles pour les applications de dispositifs photovoltaïques, y compris le «Si» et divers semi-conducteurs composés.

Le chapitre 2 présente une discussion détaillée sur le matériau CZTS, y compris les propriétés structurales et optoélectroniques. Une revue détaillée des couches CZTS déposées en utilisant diverses techniques sous vide et hors vide est présentée. À partir du rapport du premier appareil basé sur CZTS, le chemin vers le niveau d'efficacité actuel est également expliqué en détail.

Le chapitre 3 décrit l'élaboration des couches minces CZTS par deux techniques (CBD et spray de pyrolyse), le processus de dépôt des couches minces, la préparation des films minces CZTS. Les couches minces CZTS élaborées sont analysées utilisant des différentes techniques de caractérisation.

- La microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) pour déterminer la morphologie. L'analyse dispersive en énergie (MEB couplé à l'EDAX) pour déterminer la composition chimique de nos couches.
- La diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman pour déterminer les propriétés structurales.
- La spectrophotométrie UV-visible pour mesurer la transmittance, l'absorbance des Échantillons et ainsi déterminer la valeur de leur bande interdite.

Le chapitre 4 représente une discussion détaillée des différents résultats des caractérisations utilisées sur nos couches minces et cela nous a donné une image sur la qualité de nos couches élaborées.

Références

[1] First Solar établit un record mondial d'efficacité de modules en couches minces de 17,0%.

<https://www.notre-planete.info/actualites/4434-rendement-record-cellule-photovoltaique>

[2] Philip Jackson* , Dimitrios Hariskos, Roland Wuerz, Wiltraud Wischmann, and Michael Powalla, Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 20.8%, Phys. StatusSolidi RRL 8, No. 3, 219–222 (2014).

Dans ce chapitre, Nous avons posé les problèmes fournis par les combustibles de fossiles et l'économie de l'énergie ainsi que le besoin de l'énergie solaire avec une description des cellules solaires à couches minces et notre choix de matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pour cette étude comme une bonne alternative au CIGS. Donc nous avons aussi présenté une étude comparative entre ces deux matériaux et leur position dans les travaux actuels.

I.1 Aperçu :



Figure I.1 Les grandes villes du monde avant / après le confinement au mois de mars 2020[1-

3]

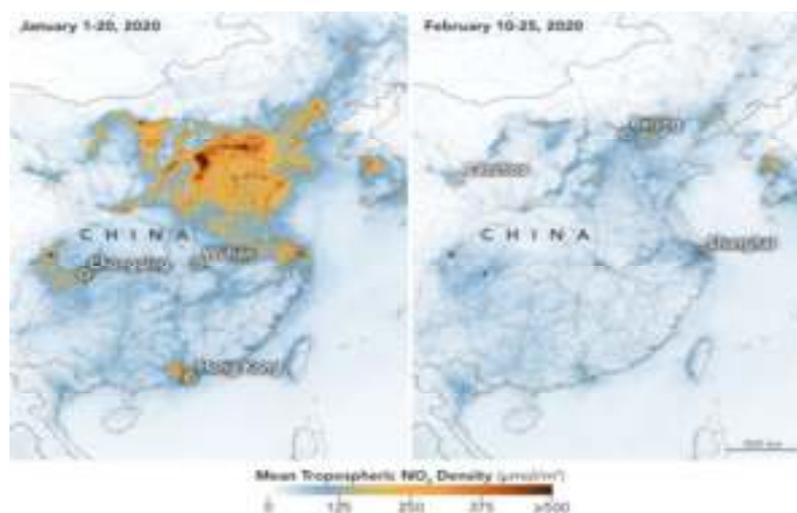


Figure I.2 la diminution des niveaux de la pollution en chine (NASA) [4]

Dans La figure I.1, on voie que la pollution atmosphérique est quasiment disparu et le ciel s'est éclairci en raison de l'arrêt de la plus part des activités industrielles ainsi que les véhicules après le confinement survenu en mars 2020 à cause de l'épidémie de corona virus dans tout le monde, cette disparition de la pollution est confirmé aussi par la NASA par des images satellite publiés montrant une « *baisse spectaculaire* » des niveaux de pollution en Chine. Les tâches marronnâtes et jaune ont laissé place à du bleu clair, symbole de la réduction des niveaux de dioxyde d'azote émis par les véhicules et les installations industrielles (Voir figure I.2) [4]. De là on peut dire que cette épidémie a donné une leçon à l'humanité sur la nécessité de passer vers une énergie verte.

I.2 Le problème de l'énergie :

Selon des études récentes [7], la demande mondiale d'énergie devrait augmenter d'environ 50% au cours des 25 prochaines années. Les combustibles fossiles tels que le gaz naturel, le charbon et le pétrole représentent plus de 80% de la consommation mondiale d'énergie. Ces carburants produisent des gaz à effet de serre lors de leur combustion. De plus, l'énergie produite à partir de ces sources devient chère. La recherche d'alternatives durables est également motivée par la reconnaissance croissante de la demande d'énergie de l'humanité entraîne déjà des changements climatiques qui auront de graves conséquences à long terme pour la planète. Par exemple, les émissions de gaz à effet de serre (GES) provenant des navires pourraient augmenter jusqu'à 250% d'ici 2050 par rapport à leurs niveaux de 2012, en raison de l'augmentation des volumes mondiaux de forêt [5] Les gaz à effet de serre les plus répandus sont le méthane et le dioxyde de carbone. Ces gaz

emprisonnent la chaleur dans l'atmosphère terrestre en absorbant le rayonnement infrarouge, ce qui contribue au réchauffement climatique. De plus, les émissions de polluants, comme les oxydes d'azote et les oxydes de soufre, communs à de nombreuses sources de combustibles fossiles, ont des effets néfastes sur l'environnement et peuvent entraîner des problèmes tels que les pluies acides et le smog. Le fait que les ressources pétrolières devraient s'épuiser dans un délai relativement court, l'augmentation correspondante des prix des produits pétroliers, et l'utilisation des ressources en combustibles fossiles à des fins politiques affectera le développement social et économique dans le monde [6]. Les centrales nucléaires posent également des problèmes liés au traitement du combustible et au déversement de combustible irradié.

Ce qu'il faut pour lutter contre ces problèmes, c'est une véritable énergie renouvelable, c'est-à-dire des technologies basées sur une énergie inépuisable. Ceux disponibles sur terre sont l'énergie géothermique, l'énergie de l'interaction de la terre et de la lune (forces de marée) et l'énergie solaire. Ces derniers peuvent être subdivisés en hydroélectricité, énergie éolienne, biomasse / biocarburant et centrales thermiques photovoltaïques / solaires / systèmes de chauffage solaire (toutes ces formes d'énergie peuvent éventuellement être retracées jusqu'à la création par le soleil, c'est-à-dire l'énergie solaire.

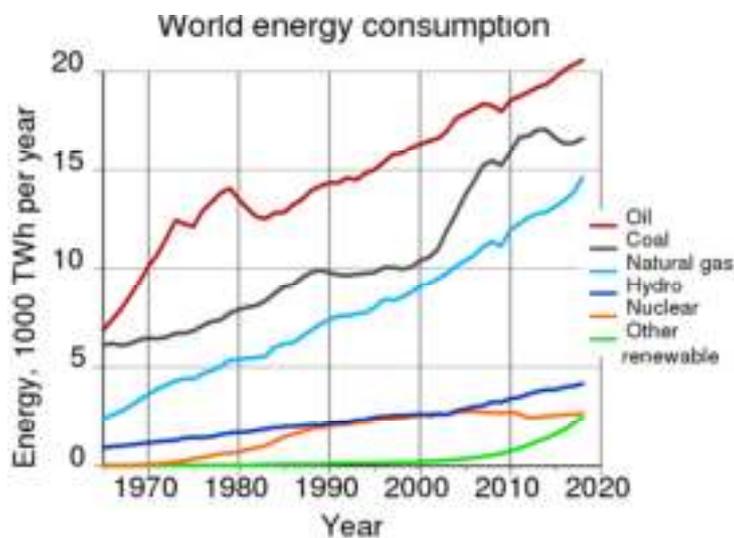


Figure I.3 Consommation mondiale d'énergie par carburant jusqu'en 2020[7].

Sur la base de l'examen statistique BP 2019 de l'énergie mondiale. Les quantités sont mesurées en équivalence énergétique. Les «autres renouvellements» comprennent un certain nombre de types d'énergies renouvelables, notamment l'éolien, le solaire, la

géothermie et la sciure de bois brûlée pour fournir de l'électricité. Les biocarburants tels que l'éthanol sont inclus dans «Pétrole» [7].

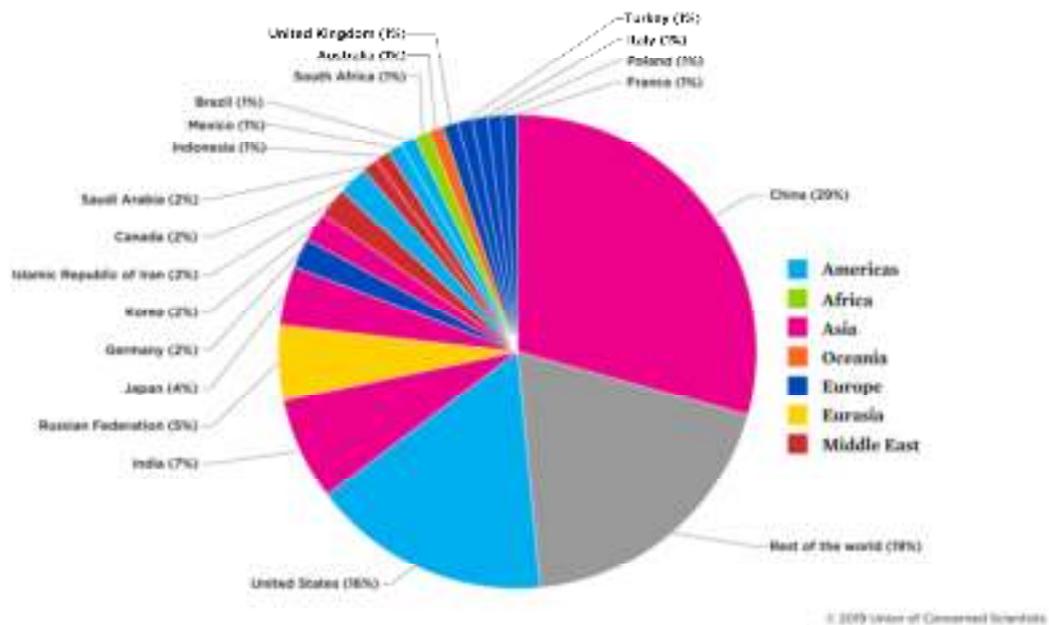


Figure I.4 Emissions de dioxyde de carbone (CO₂) par région [8]

La Figure I.4 représente les pays du monde émettent des quantités très différentes de gaz piégeant la chaleur dans l'atmosphère. ces données compilées par l'Agence internationale de l'énergie, qui estime les émissions de dioxyde de carbone (CO₂) provenant de la combustion du charbon, du gaz naturel, du pétrole et d'autres combustibles, y compris les déchets industriels et les déchets municipaux non renouvelables [8].

I.3 L'énergie solaire :

Les tendances actuelles suggèrent que l'énergie solaire jouera un rôle vital dans la future de la production d'énergie. En effet, l'énergie solaire à elle seule a la capacité de répondre à tous les besoins énergétiques dans un avenir prévisible. Le soleil dépose ~ 120 000 TW de rayonnement électromagnétique à la surface de la Terre, dépassant de loin les besoins humains même dans les scénarios de demande d'énergie les plus agressifs. Couvrir seulement 0,16% des terres sur Terre avec des systèmes de conversion solaire efficaces à 10% fournirait 20 TW d'électricité, qui représente près du double du taux de consommation actuel de l'énergie fossile (ou équivalent de 20 000 usines de fission nucléaire de 1-GW_e) [9-10]. Ces comparaisons illustrent l'ampleur incroyable de la ressource solaire, fournissant un flux d'énergie beaucoup plus puissant que la technologie humaine actuelle ne peut atteindre.

Une source d'énergie solaire fournit des produits sans pollution, autonomes, fiables, fonctionnement silencieux, à long terme, sans entretien et tout au long de l'année, à un coût modéré. Malgré tous ces avantages des cellules solaires et près de 55 ans après leur invention, ce dispositif ne génère que 0,04% de l'électricité du réseau mondial, principalement en raison du coût élevé des cellules solaires, ce qui en fait hors de portée du consommateur commun. D'après l'analyse statistique de la consommation mondiale d'énergie en 2007, 30% de l'énergie électrique est produite à partir du charbon, 16% à partir du gaz naturel, 15% à partir de générateurs d'eau, 9% à partir de pétrole, 4% à partir de réacteurs nucléaires et seulement 1% des cellules solaires [11].

Les pays occidentaux tels que les États-Unis, l'Allemagne, le Japon, le Brésil, l'Italie, l'Espagne et de nombreux autres pays européens se tournent vers la production d'énergie électrique à partir de cellules solaires, en raison des investissements élevés en capital, des rayonnements et des émissions de dioxyde de carbone associés au charbon. Centrales électriques, à base nucléaire, à base de gaz et à base de pétrole.

I.4 Les Cellules solaires

Une cellule solaire est un dispositif optoélectronique qui, par effet photoélectrique, convertit directement la lumière du soleil en électricité. Son objectif est de générer de l'énergie électrique. Le cœur d'une cellule solaire est la jonction p-n semi-conductrice. Une fois la lumière du soleil absorbée, une paire électron-trou est créée et séparée par la jonction produisant un courant et une tension aux bornes des contacts. Des contacts métalliques sur les bords de la jonction p-n permettent une dissipation de puissance lorsqu'une charge est directement connectée (figure I.5).

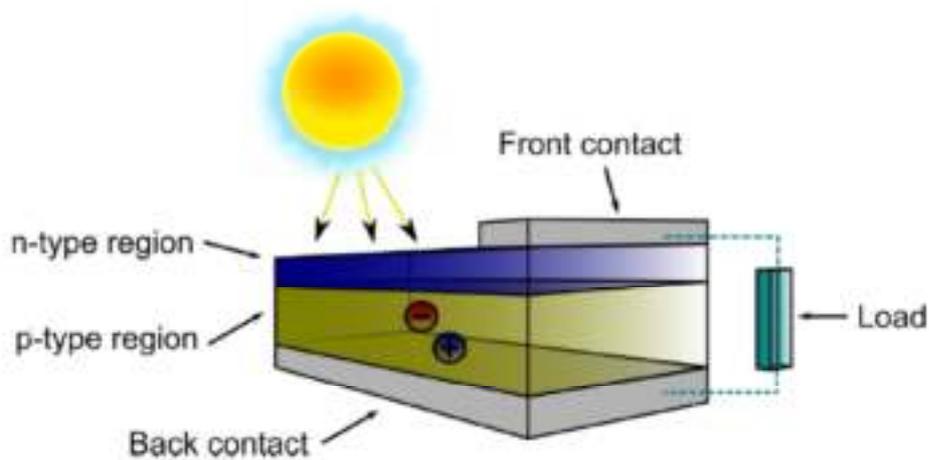


Figure I.5 Principe de la cellule solaire de type jonction p-n

I.4.1 Différents types des cellules solaires

Les cellules solaires photovoltaïques sont classées en différentes classes s'appellent générations comme discuté dans les sections suivantes :

I.4.1.1 La première génération

Les cellules solaires de première génération sont produites sur des plaques de silicium. C'est la technologie la plus ancienne et la plus populaire en raison de son efficacité énergétique élevée. La technologie à base de plaquettes de silicium est en outre classée en deux sous-groupes nommés

- **Cellule solaire en silicium monocristallin.**
- **Cellule solaire en silicium polycristallin.**

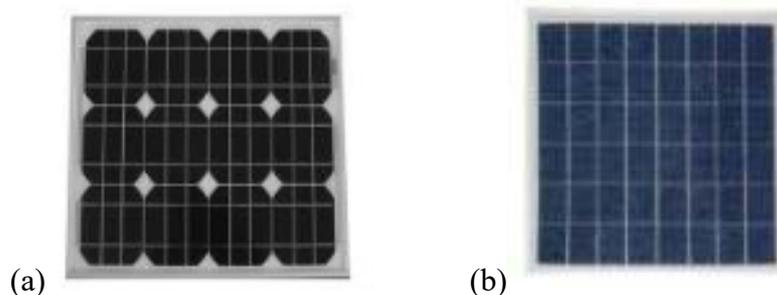


Figure I.6 cellules solaires de la première génération : (a) Monocristallin ; (b) Polycristallin [12]

➤ Cellule solaire en silicium monocristallin

La cellule solaire monocristalline, comme son nom l'indique, est fabriquée à partir de monocristaux de silicium par un procédé appelé procédé Czochralski [13]-[14]. Au cours du processus de fabrication, les cristaux de Si sont découpés à partir des lingots de grande taille. Ces grandes productions monocristallines nécessitent un traitement précis car le processus de «recristallisation» de la cellule est plus coûteux et multi-processus. L'efficacité des cellules solaires en silicium monocristallin monocristallin se situe entre 17% et 18% [15].

➤ Cellule solaire en silicium polycristallin

Les modules PV polycristallins sont généralement composés d'un certain nombre de cristaux différents, couplés les uns aux autres dans une seule cellule. Le traitement des cellules solaires en Si polycristallin est plus économique, elles sont produites en refroidissant un moule en graphite rempli de silicium fondu. Les cellules solaires en Si polycristallin sont actuellement les cellules solaires les plus populaires. On pense qu'ils occuperaient la plupart de la production de cellules solaires dans le monde jusqu'à 48% en 2008 [16]. Lors de la solidification du silicium fondu, diverses structures cristallines se forment. Ils sont légèrement moins chers à fabriquer que les panneaux solaires en silicium monocristallin, mais sont moins efficaces ~ 12% - 14% [17].

I.4.1.2 La deuxième génération - Cellules solaires en couche mince

La plupart des cellules solaires à couches minces et a-Si sont des cellules solaires de deuxième génération, et sont plus économiques que les cellules solaires de la première génération. Les cellules de silicium ont des couches absorbant la lumière jusqu'à 350 μm d'épaisseur, tandis que les cellules solaires en couches minces ont une très fine couche absorbant la lumière, généralement de l'ordre de 1 μm d'épaisseur [18]. Les cellules solaires

en couche mince sont classées comme suivant : a-Si, CdTe, et CIGS (copper indium gallium di-selenide).

➤ **Silicium amorphe (a-Si)**

Les modules PV en Si amorphe (a-Si) sont les cellules solaires primitives qui sont les premières à être fabriquées industriellement. Les cellules solaires amorphes (a-Si) peuvent être fabriquées à basse température de traitement, permettant ainsi l'utilisation de divers substrats en polymère et autres substrats flexibles à faible coût. Ces substrats nécessitent une plus petite quantité d'énergie pour le traitement [19]. Par conséquent, la cellule solaire amorphe a-Si est relativement moins chère et largement disponible. Le mot "amorphe" en ce qui concerne la cellule solaire signifie que le matériau de silicium comprenant de la cellule n'a pas un arrangement défini d'atomes dans le réseau, une structure non cristalline ou peu structurée. Celles-ci sont fabriquées en revêtant le matériau de silicium dopée sur l'arrière du substrat / plaque de verre. Le problème principal d'une cellule solaire a-Si est son efficacité médiocre et presque instable. Le rendement de la cellule tombe automatiquement au niveau du module PV. Actuellement, l'efficacité des modules photovoltaïques commerciaux varie entre 4% et 8%. Ils peuvent être facilement utilisés à des températures élevées et conviennent aux conditions climatiques changeantes où le soleil brille pendant quelques heures [20].

➤ **Tellure de cadmium (CdTe)**

Parmi les cellules solaires à couches minces, le tellure de cadmium (CdTe) est l'un des principaux candidats pour le développement de dispositifs photovoltaïques (PV) moins chers et économiquement viables, et c'est également la première technologie photovoltaïque à faible coût [15] [21] [22]. Le CdTe a une énergie de gap de $\sim 1,5$ eV ainsi qu'un coefficient d'absorption optique et une stabilité chimique élevés. Ces propriétés font du CdTe le matériau le plus attrayant pour la conception de cellules solaires en couches minces. Il est généralement construit en sandwich entre les couches sulfure de cadmium pour former une diode de jonction p-n. Les multiples couches de cellules solaires de CdTe sont cotées au substrat en utilisant différentes méthodes économiques. Par conséquent, son efficacité fonctionne généralement entre 9% et 11% [15][23]. Les cellules solaires CdTe peuvent être réalisées sur des substrats polymères et flexibles. Cependant, il existe divers problèmes environnementaux avec le composant cadmium des cellules solaires. Le cadmium est considéré comme un métal lourd et un agent toxique potentiel qui peut s'accumuler dans le corps humain, les animaux et les

plantes. L'élimination des matériaux toxiques à base de Cd ainsi que leur recyclage peut être très coûteux et préjudiciable à notre environnement et à notre société [24] [20].

Par conséquent, la rareté de cadmium et les risques environnementaux associés à son utilisation sont les principaux problèmes de cette technologie CdTe [22] - [25].

➤ **Sélénure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS) :**

Le CIGS est la technologie des couches minces qui offre aujourd'hui une plus grande efficacité au niveau du laboratoire [17]. Le CIGS présente certains avantages comme sa bande interdite accordable allant du CIS pur (1,0 eV) au CGS pur (1,7 eV), un α élevé (10^5 cm^{-1}) [26], et une technologie mature depuis plus de 20 ans. Le meilleur résultat (20,8% de Zentrum fuer Sonnenenergie, und Wasserstoff, Forschung en Allemagne) a été atteint avec un absorbeur CIGS co-évoqué sur du verre revêtu de Mo, incorporé en outre dans une hétérojonction avec du CdS et complété par une couche de fenêtre ZnO [26].

Malgré la promesse de couches minces de CIGS chalcopyrite et CdTe, les deux technologies s'appuient sur des éléments qui sont rares dans la croûte terrestre. Pour atteindre l'objectif de la technologie photovoltaïque rapport coût-efficacité, il est nécessaire d'explorer de nouveau matériau quaternaire comme $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ou CZTS qui est un nouveau matériau absorbeur pour les cellules solaires en couches minces.

I.4.2 Pour quoi les kesterites ?

Les kesterites sont des matériaux très prometteurs, étant composés d'éléments peu coûteux, largement disponibles et non toxiques (bien que du sélénium soit parfois ajouté à l'alliage) et présentant des propriétés souhaitables pour les applications photovoltaïques en couches minces. Il est nécessaire de développer des matériaux alternatifs absorbant la lumière qui contiennent des constituants riches en terre. La figure I.7 illustre l'abondance des éléments dans la nature.

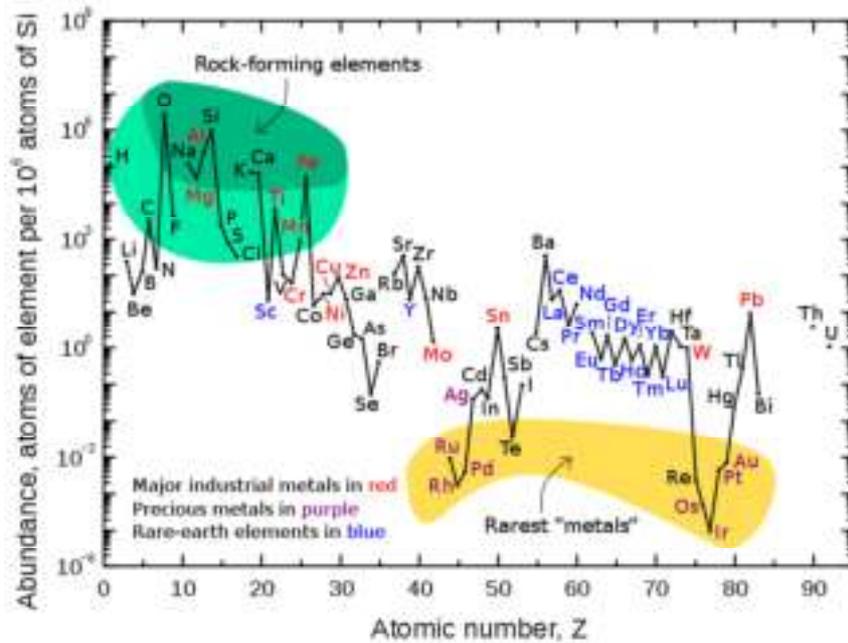


Figure 1.7 Abondance des éléments chimiques dans la croûte terrestre [27]

I.4.3 Le Composé CZTS comme alternative au CIGS :

Au cours des deux dernières décennies, de nombreux efforts ont été consacrés au développement d'une nouvelle classe de composés quaternaires comme candidats possibles pour remplacer les CIGS dans les cellules solaires à couches minces. Ces matériaux peuvent être considérés comme une dérivation de la structure de la chalcopyrite CIGS, par un processus connu sous le nom de «substitution croisée», consistant à remplacer un élément (In ou Ga dans le cas présent) par un couple de deux éléments de groupes différents du tableau périodique, garder fixe le rapport entre le nombre d'atomes et les électrons de valence. Les matériaux résultants sont donc un composé quaternaire donné par la formule chimique $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$, où VI est un élément chalcogène (S ou Se) tandis que II et IV représentent divalent (Zn, Cd, Fe) et tétravalent (Sn, Ge, Si), respectivement.

La formation de composés $\text{I}_2 - \text{II} - \text{IV} - \text{VI}_4$ comme CZTSSe peut être obtenue aussi à partir d'un semi-conducteur II - VI par remplacement séquentiel de cations dans lesquels la règle d'octet est respectée et la charge totale reste neutre (voir figure 8). Parmi les composés $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ possibles (figure 1.8), les kesérites (CZTS(Se)) sont les plus étudiées et l'amélioration rapide des performances photovoltaïques obtenue ces dernières années rend ces matériaux encore plus attractifs.

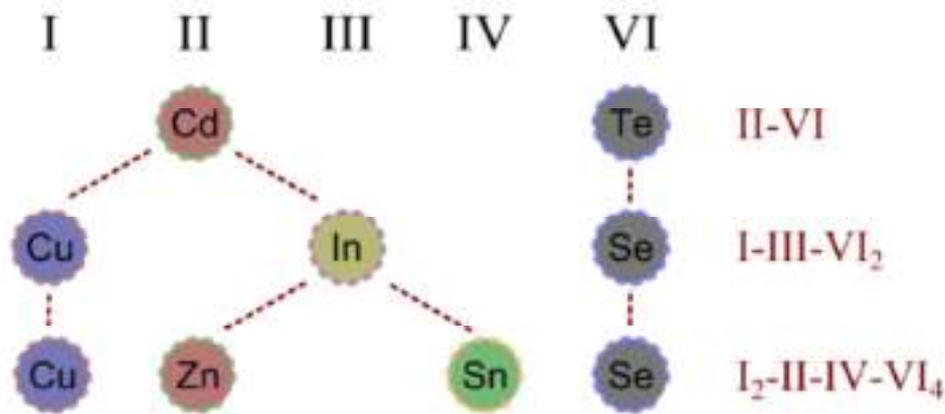


Figure I.8 La formation de composés stœchiométriques $I_2-II-IV-VI_4$ peut être obtenue par un remplacement séquentiel des cations [28].

Le présent travail se concentre sur le composé Cu_2ZnSnS_4 et il est consacré à clarifier certaines questions qui peuvent être importantes à la fois pour une meilleure compréhension des propriétés physiques du matériau et pour son application en tant que couche absorbante dans les dispositifs photovoltaïques.

I.4.4 Etude comparative entre CZTS et CIGS

- Le CIGS n'est pas soumis à des réactions de décomposition à la surface ou au contact arrière. Inversement, le CZTS (e) est soumis à (i) la décomposition en chalcogénures binaires et la perte de SnS à la surface en raison de la volatilité du SnS [29], et (ii) la décomposition en chalcogénures binaires en réagissant avec le contact arrière Mo [16].
- Le CIGS a une région monophasique plus large dans l'espace de potentiel chimique que le CTZS (e). En fait, le CIGS peut tolérer environ 4% d'écarts (absolus) de stœchiométrie, alors que le CZTS (e) ne peut tolérer qu'environ 2% d'écarts (absolus) sans précipiter les phases secondaires [30]. La phase secondaire la moins dangereuse qui puisse se former est ZnS (e), ce qui explique en partie pourquoi des conditions de croissance pauvres en Cu riches en Zn sont nécessaires pour un CZTS (e) à haute efficacité.
- Le CZTS(e) peut exister en deux phases, la kestérite et la stannite, avec des énergies de formation très similaires, la kestérite étant légèrement favorisée [28]. Parce que la phase stannite a une bande interdite plus étroite d'environ 0,1 eV, il peut piéger les porteurs et réduire l'écart de recombinaison efficace dans le volume CZTS(e).

Inversement, le CIGS stœchiométrique existe dans la structure de la chalcopyrite sans phases concurrentes du CIGS.

Tableau I.1 Etude comparative entre CZTS et CIGS avec des propriétés différentes.

| Propriétés | CZTS | CIGS | Réf. |
|--|-------------------------------------|----------------------------------|----------|
| Constantes de réseau (a, c) Å | a=5.427, b=10.840 | a=5.6-5.8, c=11.0-11.5 | [31] |
| Groupe d'espace | I4 ⁻ /I42m | I42d | |
| Structure cristalline | Tetragonal | Tetragonal | [32] |
| Densité (g / cm ³) | 4.56 | 5.7 | [32] |
| Bande interdite (eV) | 1.4 -1.5 | 1.0 -1.7 | [33] |
| Coefficient d'absorption. (cm ⁻¹) | 10 ⁴ | 10 ⁴ -10 ⁵ | [34] |
| Concentrations des porteurs (cm ⁻¹) | 10 ¹⁵ -10 ²⁰ | 10 ¹⁷ -18 | [35] |
| Majorité / minorité à vie des transporteurs (ns) | 15/2.5 | 250 | [36] |
| Densité de courant (mA / cm ²) | 10 ⁻⁶ - 10 ⁻³ | 10 ⁻⁸ | [37] |
| Point de fusion (°C) | 990 | 1070-990 | [38] |
| Efficacité (%) | 8.4 | 22.6 | [39, 40] |

I.4.5 Cellules solaires à base de Cu₂ZnSnS₄:

L'architecture standard des dispositifs des cellules solaires CZTS, illustrée à la figure I.9, est empruntée exactement à l'architecture très réussie des dispositifs CIGS, le CIGS étant remplacé par le CZTS. La combinaison de matériaux a été inventée par la société ARCO en 1987 [41]. Il peut être classé comme une cellule solaire à hétérojonction p-n plane. L'interface CZTS / CdS est classée "hétéro-interface". La physique générale des dispositifs de ce type de cellules solaires à hétérojonction est traitée dans les livres classiques sur les semi-conducteurs [42]. Le principe qui fait fonctionner une cellule solaire CZTS est montré dans la figure I.9

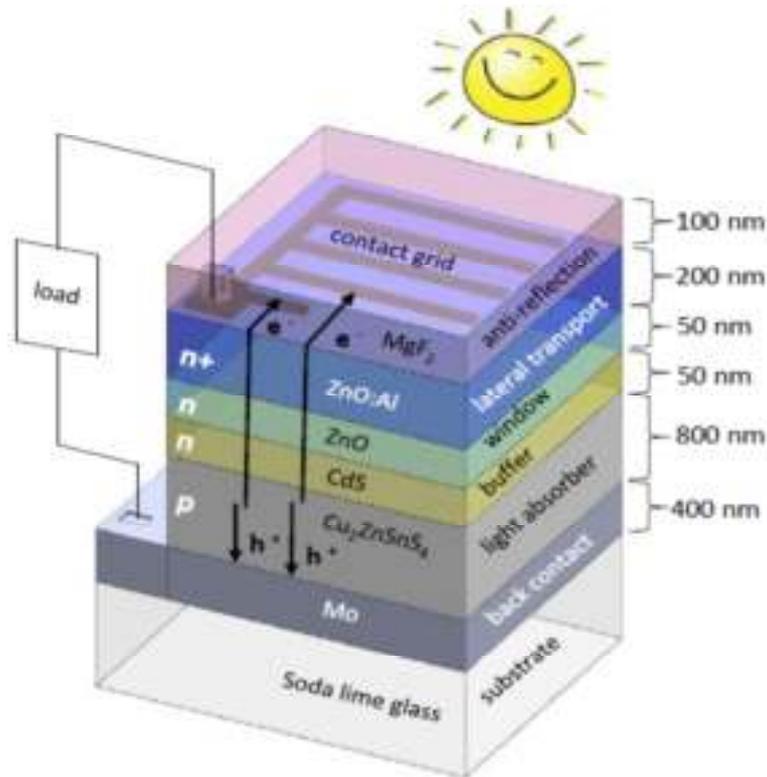


Figure I.9: Architecture standard des appareils d'une cellule solaire CZTS. Les épaisseurs de couche sont indicatives. Les symboles e^- et h^+ représentent des électrons et des trous photo générés en CZTS par absorption de photons qui sont effectivement séparés et atteignent leurs contacts respectifs. Les symboles p , n et n^+ font référence au type de dopage des matériaux [43].

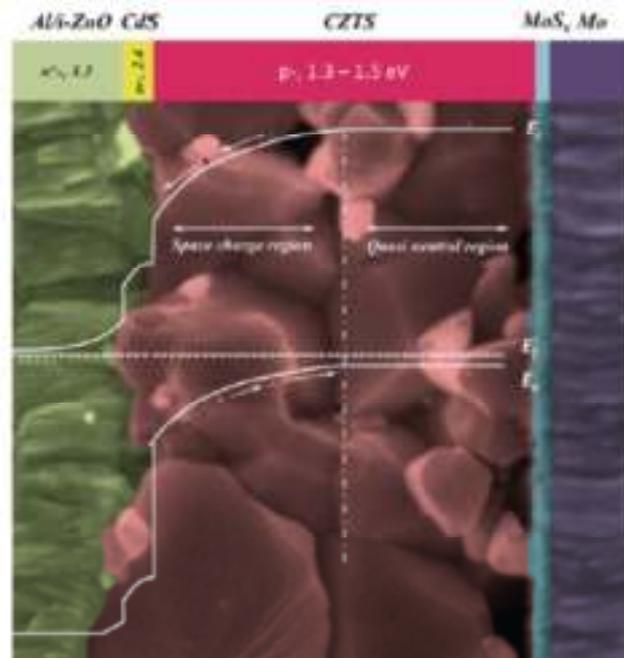


Figure I.10 Coupe SEM d'une cellule solaire CZTS typique préparée au Centre solaire d'Ångström, superposée par un schéma du diagramme de bande d'une cellule solaire CZTS [44]

I.5 Tendances actuelles de la recherche :

La puissance de l'efficacité de conversion de différents types de cellules solaires est améliorée avec le temps. Les différents types de technologies photovoltaïques basées sur la recherche dans le monde ayant les meilleurs rendements de conversion de puissance de 1976 à 2018 sont illustrés dans la figure I.11. Ce graphique d'information a été publié par Laboratoire National d'énergie Renouvelable (NREL) du Département de l'énergie des États-Unis. Dans un graphique donné, différents schémas de couleurs montrent différentes technologies, qui sont indiquées dans le tableau I.2. Les tendances actuelles dans la recherche sur les dispositifs photovoltaïques basés sur la technologie des couches minces sont les suivantes:

- CIGS
- CdTe
- CFTS
- Keseterite
- Pérovskite

Tableau I.2: Technologies des dispositifs

| N° | couleur | Type de dispositif | Description |
|----|---|------------------------------|---|
| 1 |  | Cellules multi-jonction | i. Arséniure de gallium (<i>GaAs</i>) ii. Panneaux solaires sur vaisseau spatial iii. Concentrateur PV |
| 2 |  | Cellules Si cristallines | i. Monocristallin ii. multi cristallin |
| 3 |  | Technologies de couche mince | i. Si amorphe ii. CIGS iii. CdTe |
| 4 |  | PV émergents | i. Cellules solaires à base de <i>CZT</i> (<i>S, Se</i>) ii. Cellules solaires sensibilisées aux colorants iii. Cellules solaires à points quantiques iv. Cellules solaires organiques v. Cellules solaires en pérovskite |

Références

- [1] <https://www.ipnoze.com/pollution-inde-confinement-coronavirus/>
- [2] <http://www.meteo-paris.com/actualites/coronavirus-revelateur-de-l-impact-de-l-homme-sur-l-environnement-23-mars-2020.html>
- [3] <https://www.caminteresse.fr/environnement/confinement-un-avant-apres-de-la-pollution-a-paris-11136546/>
- [4] <https://www.lavoixdunord.fr/718239/article/2020-03-01/coronavirus-les-fermetures-d-usines-chinoises-font-baisser-drastiquement-la>
- [5] Zheng Wan, Abdel el Makhoulfi, Yang Chen, Jiayuan Tang, Decarbonizing the international shipping industry: Solutions and policy recommendations, Marine Pollution Bulletin 126. 428-435. **(2018)**
- [6] Julien Daubanes et André Grimaud, effet de serre, échanges internationaux et taxation locale des produits pétroliers, Presses de Sciences Po, « Revue économique » /1 Vol. 61, pages 131 à 152. **(2010)**.
- [7] <https://ourfiniteworld.com/2019/07/10/why-stimulus-cant-fix-our-energy-problems/>
- [8] <https://www.ucsusa.org/resources/each-countrys-share-co2-emissions>
- [9] Is It Time to Shoot for the sun, Published by AAAS SCIENCE VOL 309 (2005)
www.sciencemag.org
- [10] Richard Eisenberg, and Daniel G. Nocera, Preface: Overview of the Forum on Solar and Renewable Energy, Inorg. Chem, 44, 6799-6801. **(2005)**
- [11] A.R. Jha, Ph.D, Solar Cell Technology and Applications, International Standard Book Number-13: 978-1-4200-8178-7. **(2009)**
- [12] Shruti Sharma¹, Kamlesh Kumar Jain, Ashutosh Sharma, Solar Cells: In Research and Applications, A Review, Materials Sciences and Applications, 6, 1145-1155. **(2015)**
- [13] National Renewable Energy Laboratory (NREL), Best Research-Cell Efficiencies, (n.d.).
<https://www.nrel.gov/pv/>
- [14] Dmitrijev, S. Principles of Semiconductor Devices. Oxford University Press, Oxford. **(2006)**
- [15] Bertolli, M. Solar Cell Materials. Course: Solid State II. Department of Physics, University of Tennessee, Knoxville **(2008)**

- [16] Saga, T. Advances in Crystalline Silicon Solar Cell Technology for Industrial Mass Production. NPG Asia Materials, 2, 96-102, (2010).
- [17] P. Jayakumar, Solar Energy Resource Assessment Handbook. Renewable Energy Corporation Network for the Asia Pacific (2009).
- [18] Chopra, K.L., Paulson, P.D. and Dutt, V. Thin-Film Solar Cells: An Overview. Progress in Photovoltaic's, 12, 69-92. (2004).
- [19] Imamzai, M., Aghaei, M., HanumMdThayoob, Y. and Forouzanfar, M. A Review on Comparison between Traditional Silicon Solar Cells and Thin-Film CdTe Solar Cells. Proceedings of National Graduate Conference (Nat-Grad 2012), Tenaga Nasional Universiti, Putrajaya Campus. (2012)
- [20] Maehlum, M.A. (2015) Energy Informative The Homeowner's Guide To Solar Panels, Best Thin Film Solar Panels-Amorphous, Cadmium Telluride or CIGS? Last updated 6 April (2015).
- [21] Yogi Goswami, D. and Kreith, F. Handbook of Energy Efficiency and Renewable Energy. CRC Press, Boca Raton. (2007)
- [22] Luque, A. and Hegedus, S. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. 2nd Edition, John Wiley & Sons, Ltd., Hoboken. (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/0470014008>
- [23] Badawy, W.A. A Review on Solar Cells from Si-Single Crystals to Porous Materials and Quantum Dots. Journal of Advanced Research, 6, 123-132. (2015)
- [24] Bagher, A.M., Vahid, M.M.A. and Mohsen, M. Types of Solar Cells and Application. American Journal of Optics and Photonics, 3, 94-113. (2015)
- [25] Sethi, V.K., Pandey, M. and Shukla, P. Use of Nanotechnology in Solar PV Cell. International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2, 77-80. (2011).
- [26] Philip Jackson, Dimitrios Hariskos, Erwin Lotter, Stefan Paetel, Roland Wuerz, Richard Menner, Wiltraud Wischmann and Michael Powalla, New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film, solar cells beyond 20%, Prog. Photovolt: Res. 19:894–897. (2011).
- [27] https://en.wikipedia.org/wiki/Abundance_of_elements_in_Earth%27s_crust
- [28] Clas Persson, Electronic and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄, J. Appl. Phys. 107, 053710 (2010).
- [29] Alex Redinger, Dominik M. Berg, Phillip J. Dale, and Susanne Siebentritt, The Consequences of Kesterite Equilibria for Efficient Solar Cells, J. Am. Chem. Soc. 133, 3320–3323. (2011).

- [30] Susanne Siebentritt and Susan Schorr, Kesterites, a challenging material for solar cells, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* (2012).
- [31] JCPDS Card: 26-0575.
- [32] L. Guen, W.S. Glaunsinger, Electrical, Magnetic and EPR studies of the quaternary chalcogenide $Cu_2AIBIVX_4$ prepared by iodine transport, *J. Solid State Chem.* 35 10-21. (1980).
- [33] T. Tinoco, C. Rincon, M. Quintero, G. Sanchez Perez, Phase diagram and optical energy gaps for $CuIn_yGa_{1-y}Se_2$ alloys, *Phys. Status Solidi* 124 427-434. (1991)
- [34] X. Zhang, G. Guo, C. Ji, K. Huang, C. Zha, Y. Wang, L. Shen, A. Gupta, N. Bao, Efficient thermolysis route to monodisperse Cu_2ZnSnS_4 nanocrystal with controlled shape and structure, *Sci. Rep.* 4, 5086-5093. (2014)
- [35] K. Ito, *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin Film Solar Cells*, first ed., John Wiley and Sons Ltd., Chichester, West Sussex, United Kingdom, (2015).
- [36] O.V. Galan, J.A. Andrade-Arvizu, Y. Sanchez, M.E. Rodriguez, E. Saucedo, D. Seuret-Jimenez, M. Tittsworth, Route towards low cost-high efficiency second generation solar cells: current status and perspectives, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26, 5562-5572. (2014).
- [37] A. Fairbrother, E. Saucedo, X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, D. Sylla, M. Espindola Rodriguez, F.A. Pulgarin Agudela, O. Vigil Galan, A. Perez Rodriguez, Preparation of 4.8% Efficiency CZTS Based Solar Cell by a Two-step Process, *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2012, pp. 002679-002684 38th IEE. (2012).
- [38] H. Matsushita, T. Ichikawa, A. Katsui, Structural, thermodynamical and optical properties of $Cu_2-II-IV-VI_4$ quaternary compounds, *J. Mater. Sci.* 40, 2003-2005. (2005).
- [39] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi, Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency, *Adv. Energy Mater* 4, 1301465-1301470. (2014).
- [40] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, M. Powalla, Cover Picture: effects of heavy alkali elements in $Cu(In,Ga)Se_2$ solar cells with efficiencies up to 22.6%, *Phys. Status Solidi R* 583-586. 10 (2016).

- [41] Mitchell K, Potter R, Ermer J, Wieting R, Eberspacher C, Tanner D P, Knapp K and Gay R 1987 High efficiency thin film tandem PV modules Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference (IEEE) pp 13-18.
- [42] Sze S and Ng K K 2004 Physics of semiconductor devices (Wiley)
- [43] A. Crovetto, Cu₂ZnSnS₄ solar cells: Physics and technology by alternative tracks. DTU Nanotech. (2016).
- [44] Ren, Y. Annealing of Cu₂ZnSn(S,Se)₄ Thin Films. A Study of Secondary Compounds and Their Effects on Solar Cells. Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 1476. 85 pp. Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis. ISBN 978-91-554-9817-7. (2017)

Dans ce chapitre, je présenterai d'abord les propriétés fondamentales de (CZTS). Ensuite, je donnerai un bref aperçu des méthodes de dépôt des films minces CZTS ainsi que de l'évolution des cellules solaires à couches minces à base de CZTS.

II.1 Histoire et besoins de recherche :

Les couches minces CZTS présentent une conductivité de type p, une énergie de gap 1,44–1,51 eV et absorption optique élevée atteint 10^4 cm^{-1} , la première preuve de l'effet PV dans les hétérojonctions CZTS a été signalée par Ito et Nakazawa a 1988 [1], utilisant un film mince $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ déposé par pulvérisation cathodique par faisceau d'atomes. Après, de nombreux travaux ont été consacrés au développement de ce matériau en tant que couche absorbante et les recherches approfondies ont conduit à une amélioration rapide et continue des performances des cellules solaires CZTS. Un rendement de 6,7% a été rapporté en 2008 par le groupe japonais dirigé par Katagiri [2], en utilisant un film mince $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ déposé par technique de co-pulvérisation. Une amélioration rapide a ensuite été démontrée: en 2011, le groupe IBM [3] a signalé une cellule solaire d'un rendement de 8,4% obtenue à partir de CZTS co-évaporé, des sous-modules CZTS à base de dépôt sous vide (environ $5 \times 5 \text{ cm}^2$) avec un rendement augmentant de 6,2 [4] à 8,6% [5] ont été rapportés par « Solar Frontier » entre 2011 et 2012 et un rendement de 9,2% a été atteinte [6]. Puis à 8.6 et 10.8 en 2014 et 2015 respectivement [7-8]. Le record mondial actuel du rendement des cellules solaires à couches minces à base de CZTS est de 11%, ce qui a été rapporté par Rujun Sun et al. En 2018 [9]. L'évolution de l'efficacité de conversion de puissance des cellules solaires à base de CZTS est résumée dans la figure II.1. Selon la figure II.2, de nombreuses publications ont été publiées au cours des années dans le but d'améliorer l'efficacité des cellules solaires CZTS.

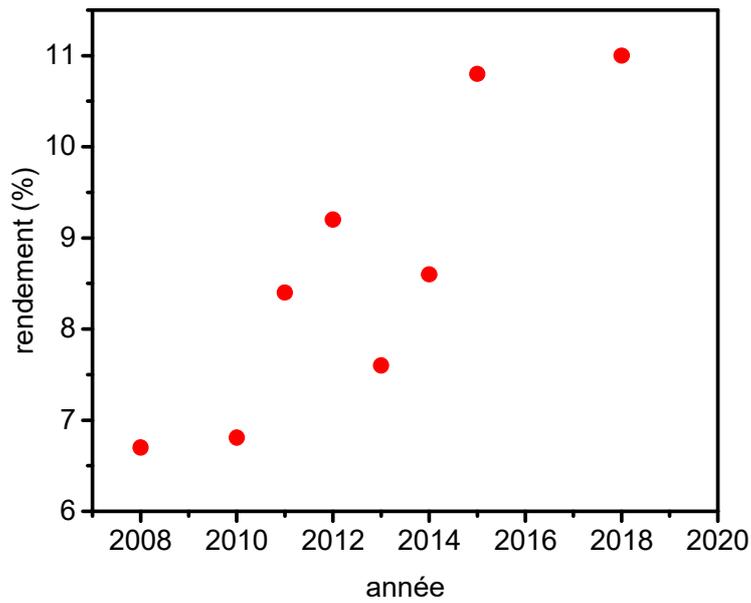


Figure II.1 Evolution de l'efficacité de conversion des cellules solaires à couches minces utilisant le CZTS comme une couche absorbante.

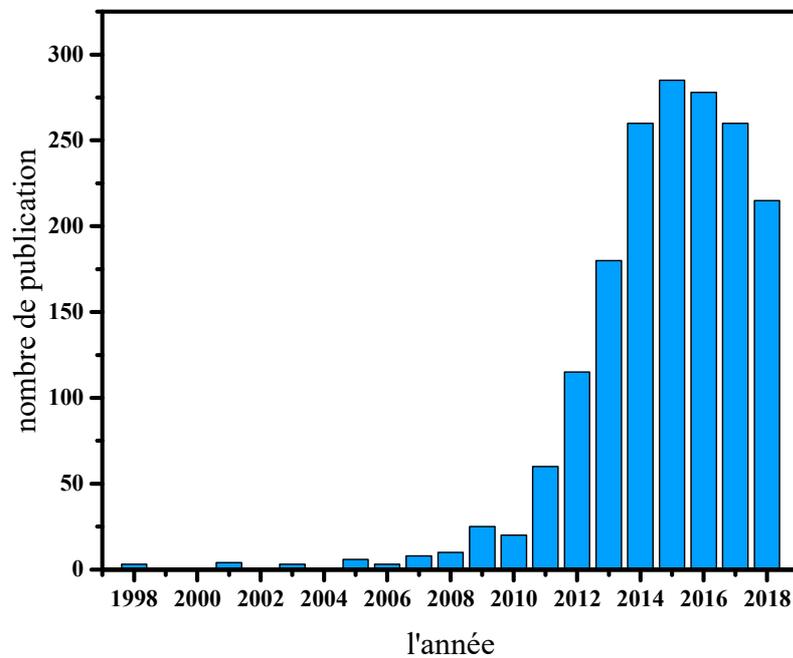


Figure II.2 Evolution du nombre de publications par an pour le CZTS jusqu'en septembre 2018 [10]

II.2 Structure cristalline et polymorphe :

Cristallographiquement, le CZTS a deux structures principales, connues sous le nom de type stannite et de type kesterite. Les deux sont des structures tétraogonales, consistant en un réseau cubique fermé d'anions soufrés, avec des cations occupant la moitié des vides tétraédriques, avec un empilement similaire au zinc blende. Les différences structurelles sont liées à un ordre différent dans le sous-réseau cationique: kesterite, avec le groupe d'espace $I4$, se caractérise par des couches cationiques alternées de CuSn, CuZn, CuSn et CuZn à $z = 0, 1/4, 1/2$ et $3/4$, respectivement, alors que dans la structure stannite, avec symétrie, les couches de ZnS s'alternent avec les couches de CuS. Les ions étain et soufre occupent les mêmes positions de réseau dans les deux structures. Les super cellules tétraogonales de kesterite et de stannite sont reportées sur la figure II.3. Cependant, le matériau CZTS apparaît généralement en phase kesterite car il est thermodynamiquement plus stable par rapport au type stannite [15-16].

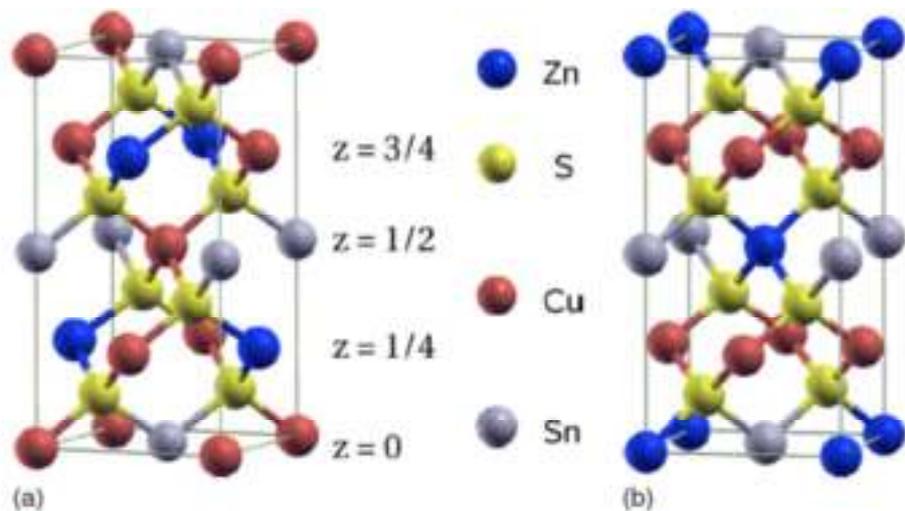


Figure II.3 Représentations schématiques des structures kesterite (a) et stannite (b) [17]

II.2.1 Phases secondaires dans les couches minces CZTS :

Le contrôle de la stabilité de phase est un point central pour le développement de couches absorbantes CZTS de haute qualité. La représentation du système quaternaire Cu-Zn-Sn-S est évidemment assez complexe car les composés quaternaires nécessiteraient un diagramme en quatre dimensions, et la température introduirait également une variable supplémentaire. Ce problème peut être simplifié en considérant un diagramme de phase

pseudo-ternaire dans lequel un équilibre parfait entre le métal et le soufre est supposé. Cela signifie que la quantité de soufre incorporée dans le matériau est supposée dépendre uniquement de la quantité de métaux et de leur valence: Cu(I), Zn(II) and Sn(IV).

Un système quasi-ternaire d'intérêt pratique pour $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ est $\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnS} - \text{SnS}_2$. Les équilibres de phase ont été étudiés par Ole kseyuk et al [20], qui a présenté le diagramme de phase, présenté sur la figure II.5, pour le système à 400 ° C.

Une région de stabilité très étroite est attendue pour le CZTS, qui montre une seule phase $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ uniquement dans la petite zone remplie au centre du diagramme. Les variations de stœchiométrie hors de cette région conduisent à la formation de phases secondaires supplémentaires. Selon la composition du système, différentes phases secondaires sont attendues et sont illustrées à la figure II.5, dans les régions correspondantes du diagramme de phase. Les composés Cu_xS peuvent être attendus pour les compositions riches en Cu, ainsi que pour la stœchiométrie pauvre en Sn et Zn. Dans cette dernière région, des phases ternaires Cu-Sn-S sont également attendues. Aucun composé ternaire stable ne devrait se former ni entre ZnS et SnS_2 ni entre ZnS et Cu_2S . Le ZnS est prévu en une seule phase (aux côtés du CZTS) pour une composition riche en Zn. Pour les échantillons pauvres en cuivre ou riches en Sn, un deuxième composé quaternaire $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$ (découvert par Ole kseyuk et al. Dans [20]) est également attendu de la réaction de SnS_2 et CZTS à 700 ° C. Il convient de souligner qu'en raison de l'hypothèse précédente d'un équilibre parfait entre le soufre et les métaux, seuls les composés secondaires avec Cu (I), Zn (II) et Sn (IV) sont pris en compte dans le schéma du système $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-SnS}_2$, tandis que ceux impliquant des métaux dans différents états d'oxydation (tels que Cu_2SnS_4 , Cu_3SnS_4 ou Cu_4SnS_6) ne sont pas pris en compte.

Une large liste de composés parasites possibles (également détectés comme produits de réaction lors de la formation de CZTS [21, 22] ou sous forme de phases séparées dans les films CZTS finaux [23, 24]) sont rapportés dans le tableau 1 [25,26].

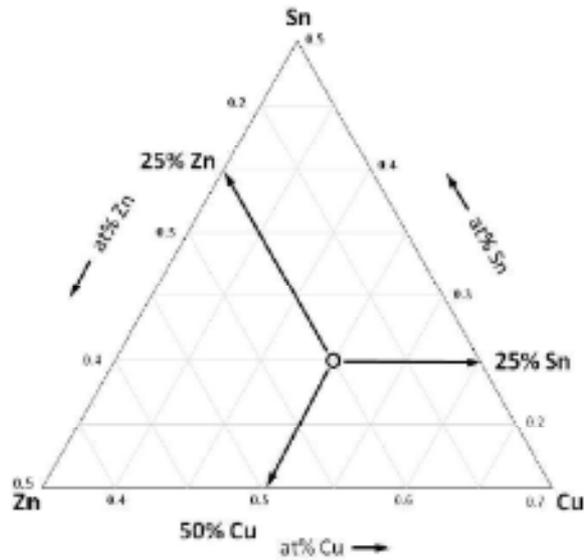


Figure II.4 Diagramme de composition ternaire montrant la position du CZTSSe stœchiométrique

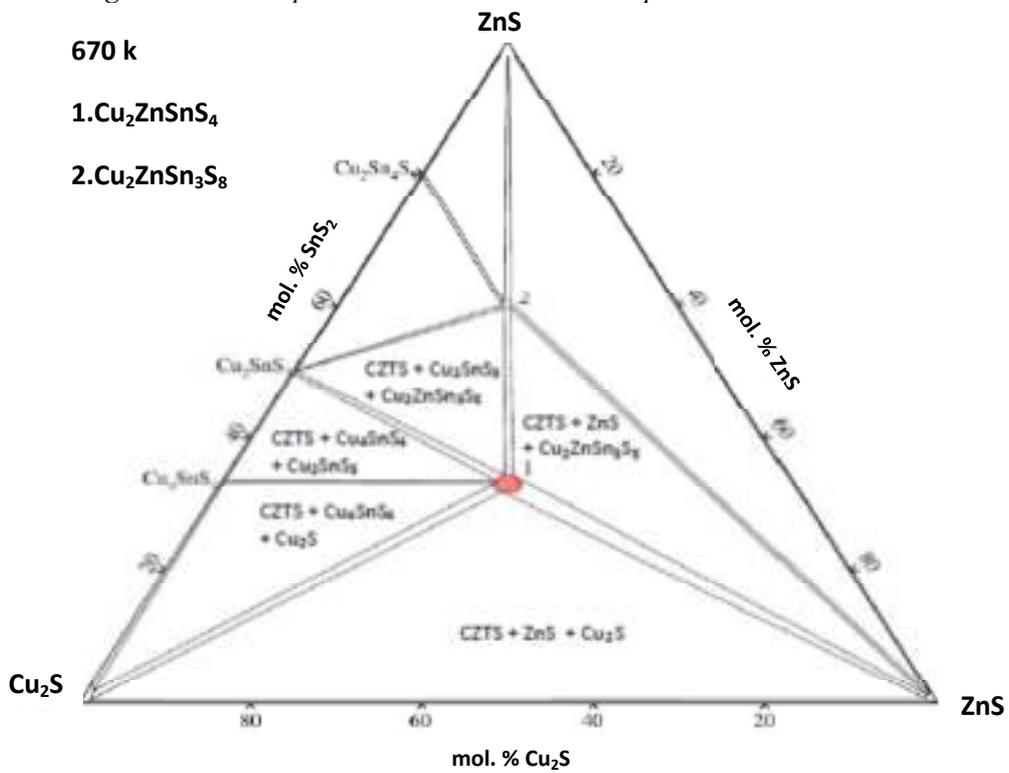


Figure II.5 Diagramme des phases ternaires adapté de la référence [20], montrant les phases secondaires attendues à 400 °C.

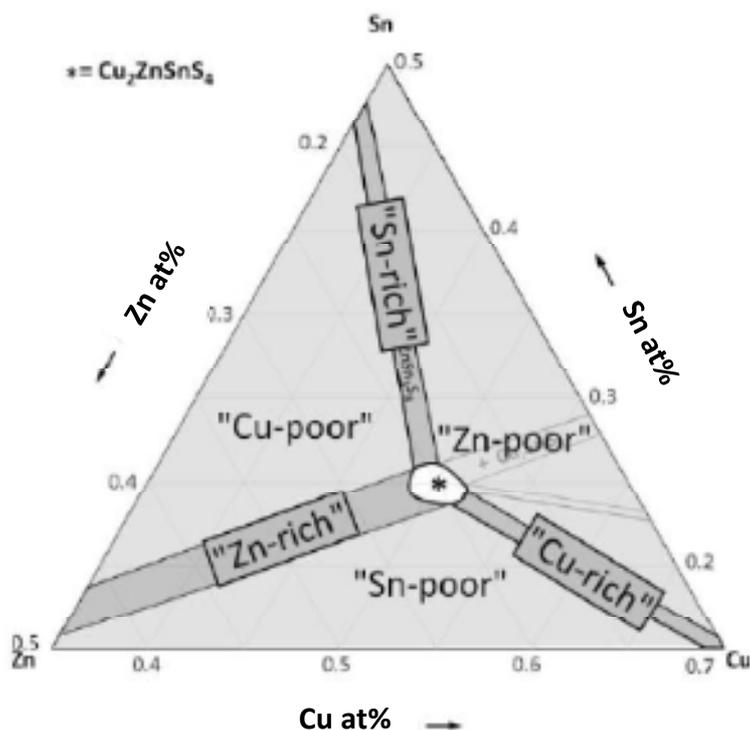


Figure II.6 Diagramme de phase ternaire définissant les étiquettes de composition utilisées tout au long de ce texte.

Tableau II.1 : Phases secondaires du système Cu-Zn-Sn-S. Pour chaque matériau, la région de stabilité, la structure cristalline, l'énergie de gap E_g et la carte XRD sont rapportées [27]

| Formule chimique | Minéral | La stabilité | Structure | E_g (eV) | Carte XRD |
|----------------------------------|-----------------|---|----------------|------------|--------------------|
| CuS | Covellite | $T < 507^\circ\text{C}$ | hexagonal | 1.7 | 06-0464 75-2233 |
| Cu ₂ S | Low-Chalcocite | $0^\circ\text{C} < T < 104^\circ\text{C}$ | orthorhombique | 1.18 | 23-0961 73-1138 |
| Cu ₂ S | High-Chalcocite | $90^\circ\text{C} < T < 435^\circ\text{C}$ | hexagonal | | 84-0206 |
| Cu ₉ S ₅ | Dignité | $72^\circ\text{C} < T < 1130^\circ\text{C}$ | rhomboèdre | 1.8 | 47-1748 84-1770 |
| Cu ₃₁ S ₁₆ | Djurleite | $T < 93^\circ\text{C}$ | orthorhombique | 1.4 | 42-0564 83-1463 |
| Cu ₇ S ₄ | Anilite | $T < 75^\circ\text{C}$ | orthorhombique | | 72-0617 |
| 2H-ZnS | Wurtzite | | hexagonal | 3.91 | 79-2204 |
| ZnS | Sphalérite | | cubique | 3.54 | 05-0566 71-5975 |

| | | | | | |
|-----------------------------|---------------|---------------------------------------|----------------|------|--------------------|
| α -SnS | Herzenbergite | $T_{\text{melt}} < 605^\circ\text{C}$ | orthorhombique | 1.3 | 83-1758 (Amnm) |
| β -SnS | | $T_{\text{melt}} > 605^\circ\text{C}$ | | | 73-1859 (Pbnm) |
| Sn_2S_3 | Ottémanite | | | 1 | 75-2183 |
| 2H-SnS ₂ | Berndtite | $T_{\text{melt}} = 870^\circ\text{C}$ | hexagonal | 2.2 | 23-0677 83-1705 |
| 4H-SnS ₂ | | | | | 21-1231 |
| Cu_2SnS_3 | | $T > 400^\circ\text{C}$ | Cubique | 0.96 | |
| Cu_2SnS_3 | | $T < 400^\circ\text{C}$ | tétragone | 1.35 | |
| Cu_3SnS_4 | Isostanite | | orthorhombique | 1.60 | 36-0218 |
| Cu_4SnS_6 | Synthétique | $T_{\text{melt}} < 537^\circ\text{C}$ | rhomboèdre | | 36-0053 |
| $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ | Kieserite | | tétragonal | 1.5 | 26-0575 |

II.2.2 Détection des phases secondaires dans le CZTS

La diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie Raman sont généralement utilisées comme techniques complémentaires pour caractériser les échantillons CZTS. Les phases secondaires Cu_{2-x}S , ainsi que les composés Sn_xS_y (SnS , SnS_2 et Sn_2S_3) peuvent être facilement identifiés par diffraction des rayons X, montrant des pics de diffraction clairement distincts de ceux du CZTS. Cependant, comme le montre la figure II.7 [28]. Les phases ZnS et $\text{Cu}_x\text{SnS}_{x-1}$ (CTS) sont assez difficiles à distinguer de la phase CZTS. En effet, la phase cubique ZnS la plus probable montre une structure cristalline très similaire à CZTS. Par conséquent, le diagramme de diffraction ZnS est superposé à celui CZTS. Parmi les composés CTS, seule la phase orthorhombique Cu_3SnS_4 peut être détectée dans les échantillons CZTS par DRX, alors que des problèmes similaires à ZnS se rencontrent pour les composés Cu_2SnS_3 : en raison de leur symétrie et constante de réseau similaires avec CZTS, les pics de diffraction du Cu_2SnS_3 cubique et tétragonal sont superposés à ceux de la phase CZTS [29].

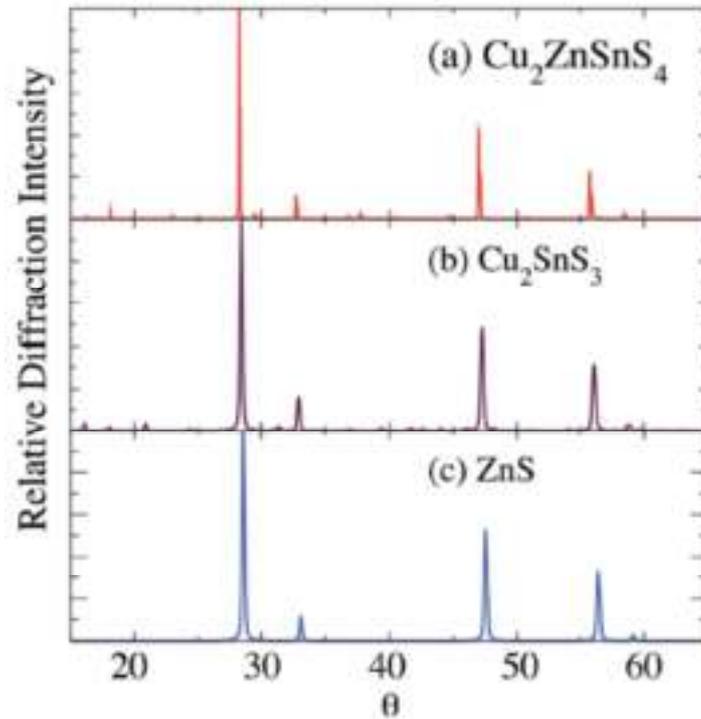


Figure II.7 Diffractogrammes DRX simulés pour les phases kieselite CZTS, CTS et ZnS [28].

La spectroscopie Raman est un autre moyen de distinguer les éventuelles phases secondaires présentes dans les échantillons CZTS. Il faut cependant noter qu'avec les sources d'excitation laser typiques (300- 650 nm) utilisées en spectroscopie Raman, la profondeur de pénétration de la lumière est de l'ordre de cent nanomètres ou moins et donc seule la région de surface des échantillons peut être explorée une configuration planaire. Une analyse approfondie peut être effectuée en utilisant la section efficace de l'échantillon ou en mesurant les spectres Raman tout en pulvérisant l'échantillon à différentes profondeurs.

Un spectre Raman clair d'un échantillon de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (mesuré sur une poudre mono grain) montrant tous les pics caractéristiques CZTS est rapporté dans [30] et il est montré ici sur la figure II.8. Une liste des pics Raman d'autres phases d'intérêt pratique est présentée dans le tableau II.2.

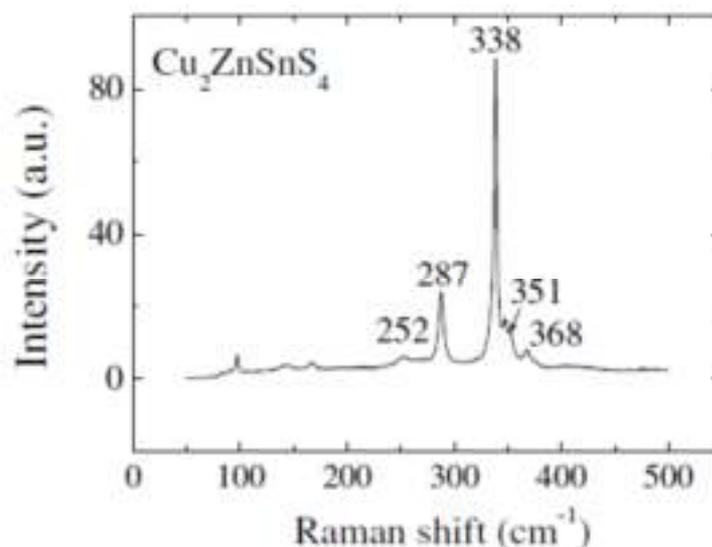


Figure II.8 Spectre Raman typique d'une poudre mono grain $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [30]

| | Raman Shift (cm^{-1}) | Références |
|--|----------------------------------|------------|
| CZTS | 338, 287, 351, 368, 257 | [30, 31] |
| ZnS | 352, 275 | [32] |
| Cu_2SnS_3 (tétraédrique) | 337, 352, 297 | [34, 33] |
| Cu_2SnS_3 (cubique) | 303, 356 | [34, 33] |
| Cu_3SnS_4 | 318, 295, 348 | [34, 33] |
| Cu_{2-x}S | 476 | [31] |
| SnS | 160, 190, 219 | [35] |
| Sn_2S_3 | 307 | [35] |
| SnS_2 | 215, 315 | [35] |

Tableau II.2 Pics Raman signalés de CZTS et phases ternaires et binaires associées.

En regardant ces données, il apparaît que les principaux pics vibrationnels du ZnS et du Cu_2SnS_3 tétraédrique sont très proches des pics caractéristiques du CZTS. En utilisant l'excitation laser dans la région de l'énergie rouge, une identification claire de ces phases pourrait être difficile, surtout lorsque seules des traces de ZnS et de CTS coexistent avec CZTS.

D'autres techniques expérimentales peuvent être utiles pour détecter des phases secondaires dans des échantillons CZTS. Des analyses EDX en mode STEM ont été rapportées dans la littérature [90] et a permis d'identifier les phases secondaires présentes sous forme de grappes séparées à la fois en vrac et aux joints de grains. Les profils de profondeur chimique (utilisant plusieurs techniques telles qu'EDX, XPS, SIMS et GDOES) peuvent également être utiles pour détecter les phases secondaires, qui tendent à être localisés dans une région particulière de l'échantillon. Par exemple, les ségrégations de ZnS au bas des couches minces CZTS sont largement rapportées dans la littérature et peuvent être clairement révélées en mesurant le profil de profondeur Zn [36, 37].

Des mesures optiques peuvent également être utilisées pour évaluer la présence des phases secondaires possibles. Par exemple, les phases conductrices de sulfure de cuivre devraient réduire la transmittance de l'échantillon et contribuer à l'absorption optique dans la région d'énergie sous la bande interdite CZTS. Ces phases présentent en effet un coefficient d'absorption élevé dans la région infrarouge en raison d'un défaut élevé et d'une densité de porteurs libres. Une contribution dans la région infrarouge est également attendue lorsque des phases secondaires avec E_g inférieur à la bande interdite CZTS (telles que SnS, Sn_2S_3 et Cu_2SnS_3) sont présentes dans l'échantillon.

II.3 Propriétés optoélectroniques :

II.3.1 Structure de bande électronique et masses effectives :

La structure électronique de CZTS et CZTSe et d'autres composés apparentés a été étudiée par des calculs de premier principe dans plusieurs travaux [38, 39, 40] Les détails de la structure électronique des bandes de CZTS(e) peuvent être trouvés dans [40]. Les résultats montrent des énergies de gap directes pour les structures de kesterite et de stannite CZTS, avec des valeurs de gap énergétique de 1,56 et 1,42 eV, respectivement. Le diagramme électronique et la densité d'états (DOS) prédits par Persson [40] pour la structure de la kesterite Cu_2ZnSnS_4 sont reportés sur la figure II.9.

Une bande de conduction isolée (CB) est prédite par ces calculs : l'énergie de gap entre le CB le plus bas et le CB le plus élevé est d'environ 1 eV, et donc les CB plus élevés ne contribuent pas à l'absorption optique dans le régime de basse énergie. En conséquence, une diminution du coefficient d'absorption CZTS est attendue à une énergie supérieure à environ 2 eV, donnant ainsi un pic dans les spectres d'absorption. Un comportement similaire est

également attendu pour CZTSe [40], comme confirmé par des travaux expérimentaux récents [41].

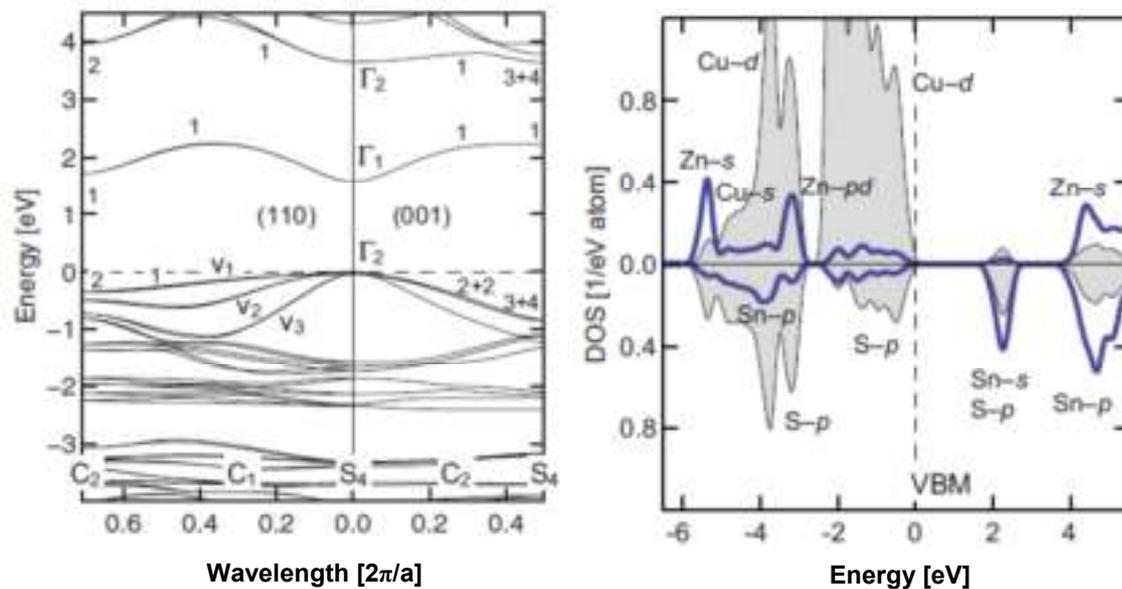


Figure II.9 Structure de bande électronique de la structure kesterite de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ prédite par Persson [40].

Les calculs du premier principe de Persson [40] fournissent également des informations importantes sur les masses effectives des porteurs de charges. Les résultats, rapportés dans le tableau ci-dessous, prédisent une assez bonne masse effective d'électrons isotropes (m_e) du CB le plus bas, tandis que les masses des trous présentent une forte anisotropie dans les structures de type kesterite et stannite CZTS(e). La valeur de la masse effective des électrons est d'environ $0,18m_0$ en CZTS et d'environ $0,07m_0$ en CZTSe, comparable à celle du CIGS ($\sim 0,20 m_0$) et du CIGSe ($\sim 0,10 m_0$) [42]. Les masses d'électrons plus petites dans les composés à base de Se par rapport aux phases sulfurées entraînent une mobilité plus élevée des porteurs minoritaires, de sorte qu'une meilleure réponse à un champ électrique appliqué est attendue dans CZTSe par rapport à CZTS. Cependant, il faut souligner que la mobilité est fortement influencée par les mécanismes de diffusion et dépend donc de la qualité du matériau.

| Masse effective | kieserite | stannite |
|---------------------------|-----------|----------|
| $m_e^+[m_0]$ | 0.18 | 0.17 |
| $m_e^{\parallel}[m_0]$ | 0.20 | 0.18 |
| $m_{v1}^+[m_0]$ | 0.71 | 0.33 |
| $m_{v1}^{\parallel}[m_0]$ | 0.22 | 0.84 |
| $m_{v2}^+[m_0]$ | 0.35 | 0.27 |
| $m_{v2}^{\parallel}[m_0]$ | 0.52 | 0.88 |
| $m_{v3}^+[m_0]$ | 0.26 | 0.73 |
| $m_{v3}^{\parallel}[m_0]$ | 0.76 | 0.17 |

Tableau II.2 : Γ -point masses d'électrons effectives (m_e) et masses de trous (m_{v_n} , pour $n= v_1, v_2, v_3$, où v_1 est le VB le plus haut). Les symboles \parallel et \perp sont utilisés respectivement pour les masses longitudinales et transversales (à partir de [40]).

En utilisant les valeurs de masse rapportées précédemment, il est possible de calculer la densité effective d'états dans une bande donnée (x) à partir de l'expression [43]:

$$N_x = 2 \left(\frac{2\pi\tilde{m}_x k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = 2.5 \cdot 10^{19} \left(\frac{\tilde{m}_x}{m_0} \right)^{3/2} \quad (\text{III.1})$$

Où \tilde{m}_x est la moyenne géométrique des masses effectives du porteur de la charge libre (électron ou trou) le long des trois directions des surfaces équipotentielles ellipsoïdales (centrées au point $-\Gamma$) :

$$\tilde{m}_x = \sqrt{m_x^{\parallel} (m_x^{\perp})^2} \Rightarrow \begin{cases} \tilde{m}_e = 0.186 m_0 \\ \tilde{m}_{v1} = 0.48 m_0 \\ \tilde{m}_{v2} = 0.40 m_0 \\ \tilde{m}_{v3} = 0.371 m_0 \end{cases}$$

La densité d'états correspondante dans le CB et dans les trois VB est d'environ :

$$N_c = 2.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

$$N_{v1} = 8.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

$$N_{v2} = 6.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

$$N_{v3} = 5.6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

II. 3.2 Défauts intrinsèques et propriétés électroniques

La connaissance des défauts d'un semi-conducteur utilisé comme matériau absorbant d'une cellule solaire est très importante pour améliorer et contrôler l'efficacité des cellules solaires associées. Les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité peuvent aider à accéder aux états de défaut potentiels et à soutenir l'interprétation des résultats expérimentaux. Dans le matériau CZTS, divers défauts ponctuels intrinsèques peuvent se former, y compris des défauts antisites (Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , Sn_{Zn} , Zn_{Sn} et Cu_{Sn}), les lacunes (V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} et V_{S}) et les défauts interstitiels tels que (Cu_i , Zn_i , S_i et Sn_i). Ces défauts peuvent être accepteur ou donneur, peut être situé à un niveau peu profond ou plus profond dans l'énergie de bande interdite, et agissent comme un centre de recombinaison qui affecte les propriétés opto-électriques du film et les performances du dispositif. Le calcul théorique de la formation d'un défaut dans la kesterite composé indiqué dans [44], la valeur des niveaux d'ionisation intrinsèque des défauts dans l'énergie de bande interdite de différents défauts pouvant apparaître dans le CZTS sont rapporté par Chen et al [45] sont repris dans la figure II.10 [28]. De plus, la vacance de V_{Cu} est le défaut d'accepteur peu profond, juste au-dessus de la bande de valence, alors que l'antisite Cu_{Zn} est situé dans un niveau avec une énergie de formation égale à 0,12 eV avec l'énergie de formation la plus faible, ces résultats ont été confirmés expérimentalement dans [46,45], De plus, il existe des complexes de paires de défauts auto-compensés tels que comme $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$ pour une condition de croissance riche en Cu / pauvre en Zn et $[\text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$ pour une condition pauvre en Cu / riche en Zn dans CZTS [45].

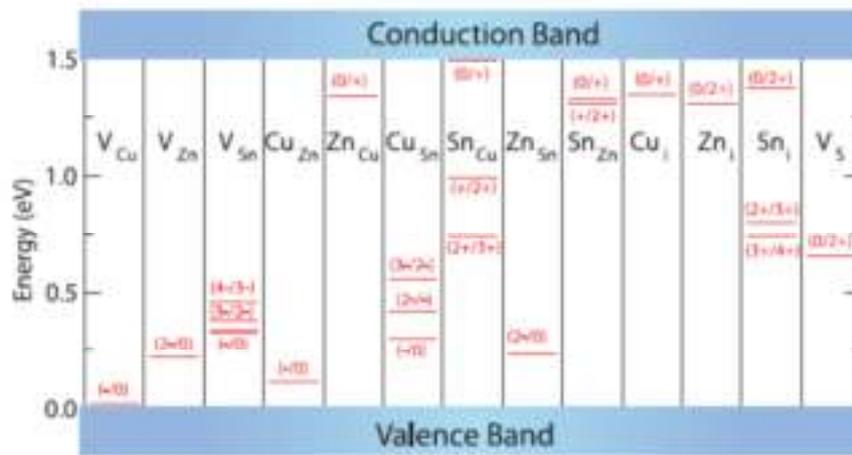


Figure.II.10 Niveau d'ionisation de différents défauts dans le CZTS [28]

II.4 Techniques de dépôt de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en couches minces

Les techniques de synthèse de couches minces CZTS peuvent être classées en deux catégories : Les techniques de dépôt sous vide et hors vide .

II.4.1 Techniques de dépôt sous vide :

a. Pulvérisation cathodique (sputtering) :

La technique de dépôt par pulvérisation est une méthode de dépôt physique en phase vapeur, qui implique l'éjection de matière d'une cible qui est une source sur un substrat. Divers types de techniques de pulvérisation comme le faisceau d'argon, DC, RF, la pulvérisation magnétique hybride et réactive ont été utilisés pour déposer des films minces CZTSSe [1, 48, 49-50].

En 1988, Iko et al. [1] ont d'abord rapporté le dépôt de couches minces CZTS en utilisant la pulvérisation d'un faisceau d'argon à partir de la cible pressée composée de Cu-Zn-Sn-S. Dans cette procédure, aucun processus de post-recuit n'était requis. La bande interdite optique du film mince CZTS résultant avec une structure en stannite était de 1,45 eV. Le dispositif à hétérojonction était composé de CZTS et d'oxyde d'étain et de cadmium présentant un effet photovoltaïque d'une tension en circuit ouvert de 165 mV. Plus tard, Tanaka et al. [51] essayé de déposer des couches minces CZTS en utilisant la technologie de pulvérisation hybride. Ils ont d'abord déposé séquentiellement des couches de précurseurs Sn / Zn / Cu puis ces couches précurseurs ont été recuites sous flux de soufre à différentes températures. Ils ont constaté que la formation de la phase CZTS a commencé à 350 ° C. Une bande interdite directe s'est avérée être de 1,5 eV et le coefficient d'absorption est supérieur à

10^4 cm^{-1} , indiquant que CZTS est très prometteur dans l'application de cellules solaires en couches minces. La perte de Zn a également été trouvée dans l'échantillon CZTS lors d'un recuit à une température supérieure à 450°C . Fernandes et al. [50] ont étudié l'influence de l'ordre des empilements métalliques (Sn-Zn-Cu) sur la qualité des couches minces CZTS finales et ont trouvé l'empilement Zn / Sn / Cu (haut) pour donner des films de meilleure qualité par rapport à l'empilement Sn / Zn / Cu (haut). Récemment, Chalapathy et al. [52] ont fabriqué des films minces CZTS à partir d'un processus de sulfuration en deux étapes avec la pulvérisation magnétron DC d'un empilement Cu / ZnSn / Cu comme première étape lors du recuit de l'empilement de précurseurs sous atmosphère de soufre comme deuxième étape. Ils ont étudié l'effet de la température de recuit sur les produits finaux et ont découvert que le CZTS monophasé peut être obtenu à une température supérieure à 560°C . Les cellules solaires fabriquées à partir de l'échantillon CZTS recuit à 560°C présentent la meilleure efficacité de 4,59%.

En 2007, le groupe de Katagiri [53] a signalé des rendements de conversion de 5,74% pour les cellules solaires à base de CZTS. Les absorbeurs CZTS ont été préparés en sulfurant les couches précurseurs (à 580°C pendant 3h) déposées par un procédé de co-pulvérisation magnétron RF de cibles SnS, Cu et ZnS. L'année suivante, il a été signalé que le trempage de ces films dans de l'eau désionisée avant le dépôt de la couche tampon CdS contribue à améliorer les performances des cellules solaires à 6,7% [18]. Cette amélioration est due à l'élimination de l'oxyde métallique de la surface CZTS. Récemment, une efficacité de 7,6% a été rapportée par Fukano et al. [54], qui est la cellule solaire à base de CZTS la plus efficace du processus de pulvérisation. Ce résultat a été obtenu en optimisant le temps de recuit pour les couches précurseurs. Ils ont constaté que 580°C pendant 30 min sous 20% H_2S équilibré avec N_2 est la condition de recuit optimisée. De plus, ils ont également constaté que les films minces CZTS obtenus à partir d'un précurseur à trois couches (ZnS / Sn / Cu (en haut)) présentent une meilleure qualité que celui d'un précurseur à quatre couches (ZnS / Sn / Cu / ZnS (en haut)).

b. Dépôt par évaporation thermique :

Les techniques d'évaporation telles que l'évaporation par faisceau d'électrons et la coévaporation ont été largement utilisées pour le dépôt des films minces CZTSSe [55, 56, 57, 58]. La première publication sur les films minces CZTS évaporés a été publiée en 1997 par Katagiri et al. [56] qui ont sulfuré un empilement de couches de Zn / Sn / Cu (haut) à

500°C pendant 1-3 h sous atmosphère de $N_2 + H_2S$ (5%). Les couches précurseurs ont été déposées par évaporation par faisceau d'électrons avec une température de substrat à 150°C. Le dispositif avec une structure de verre / Mo / CZTS / CdS / ZnO / Al à partir des films minces CZTS résultants montre une efficacité de conversion de 0,66%. En remplaçant la couche de Zn par du ZnS, en faisant varier les températures du substrat de 200 ° C pour le dépôt de ZnS et Sn à 400 ° C pour le dépôt de Cu et en modifiant la température de recuit à 550 ° C, Katagiri et al. amélioré les rendements de conversion à 2,62% [55]. En adoptant l'approche de dépôt similaire mais en changeant l'ordre d'empilement en Zn / Cu / Sn (en haut), Kobayashi et al. [59] a encore amélioré l'efficacité des cellules solaires à 4,53%. Au lieu d'un dépôt séquentiel de précurseurs de Zn-Sn-Cu, Wang et al. [60] ont utilisé une technique de co-évaporation thermique où Cu, Zn, Sn et S ont été déposés simultanément sur un substrat de verre sodocalcique revêtu de Mo. Le substrat était à 110 ° C pendant le processus de dépôt. Un processus de recuit séquentiel à 540 ° C pendant 5 min dans une atmosphère de soufre a été appliqué. Des cellules solaires à couche mince CZTS de 650 nm d'épaisseur avec une configuration de grilles verre / Mo / CZTS / CdS / i-ZnO / ITO / Ni – Al ont montré une efficacité de 6,8% ($V_{OC} = 587$ mV, $J_{SC} = 17,8$ mA / cm², FF = 65%). La limitation des performances du dispositif s'est avérée être due à la recombinaison de surface dominée. En utilisant des techniques de dépôt similaires, Shin et al. [58] ont fabriqué des cellules solaires à base de CZTS montrant une efficacité de 8,4% ($V_{OC} = 665$ mV, $J_{SC} = 19,5$ mA / cm², FF = 66,8%), ce qui est la plus haute efficacité rapportée jusqu'à présent pour les dispositifs photovoltaïques à base de sulfure pur CZTS. après la co-évaporation, un processus de recuit a également été appliqué aux couches minces CZTS déposées. Mais la température de recuit a été élevée à 570 ° C contre 540 ° C utilisés dans le procédé de Wang et al. [60].

Shin et al. [61] ont également tenté de déposer des couches minces de CZTSe par des techniques de coévaporation. Ils ont constaté qu'une couche barrière en TiN était utile pour empêcher la formation de MoSe₂ au contact arrière et ils ont démontré des cellules solaires à base de CZTSe efficaces à 8,9% avec une couche barrière en TiN de 20 nm entre le substrat CZTSe et Mo. Récemment, Repins et al. ont rapporté des dispositifs à base de CZTSe efficaces à 9,15% provenant d'absorbeurs CZTSSe co-évaporés ($V_{OC} = 377$ mV, $J_{SC} = 37,4$ mA / cm², FF = 64,9%) [62]. Il s'agit des meilleures cellules solaires à base de sélénure pur CZTSe rapportées à ce jour. Il convient de noter que 15 nm de NaF ont été évaporés sur le substrat de Mo avant le dépôt de CZTSe bien qu'il n'y ait aucune preuve solide montrant que le NaF a contribué à améliorer les performances du dispositif.

c. Dépôt par laser pulsé (PLD : Pulsed Laser Deposition) :

En 2007, Moriya et al. [63] ont fait état de l'utilisation du dépôt laser pulsé (PLD) pour fabriquer des cellules solaires à couche mince CZTS. Dans leur processus de préparation, un laser pulsé KrF d'une longueur d'onde de 248 nm a été utilisé pour ablater une cible CZTS frittée. Le substrat a été maintenu à température ambiante pendant le processus de dépôt. Les films déposés ont été post-recuits à 300 - 500 ° C dans une atmosphère de N₂. Les cellules solaires fabriquées à partir de l'échantillon recuit à 500 ° C ont montré un rendement de 1,74%. Des films minces CZTSe ont également été fabriqués en utilisant un laser Nd: YAG pulsé avec une longueur d'onde de 1064 nm pour ablater la cible CZTSe, comme l'ont rapporté Wibowo et al. [64]. En 2012, Moholkar et al. [65, 66] ont préparé des films minces CZTS adoptant une approche similaire à Moriya et al. ; mais l'échantillon a été recuit à 400 ° C sous atmosphère de N₂ + H₂S (5%) au lieu d'une atmosphère de N₂ pure. En optimisant la composition chimique des films minces CZTS résultants, ils ont atteint des rendements aussi élevés que 4,13% avec un V_{OC} élevé à 700 mV [66].

II.4.2 Techniques de dépôt hors vide :

Les techniques de dépôt hors vide ont attiré une grande attention en raison de leur potentiel de faible coût et élevé tout au long du dépôt de films minces. Diverses techniques basées sur des solutions ont été explorées dans le dépôt de couches minces CZTSSe comme détaillé ci-dessous.

a. Méthode sol-gel :

La technique sol-gel est une méthode très simple et économique de synthétiser les échantillons de poudre avec la stœchiométrie nécessaire. Cette méthode permet au composé métallique hydrolysable de réagir avec l'eau dans certains solvants pour former du Sol par hydrolyse et polycondensation. Ensuite, le Sol se forme sous forme de film liquide sur le substrat par trempage ou par centrifugation. Après gélification, le substrat peut être transformé en films sous forme amorphe par traitement thermique. De nombreux travaux ont été rapportés sur le procédé sol gel dans la synthèse de composites et céramiques pour diverses applications. En 2007, Tanaka et al. [67] ont fait de l'alcool diméthylé comme solvant et de l'éthanolamine comme stabilisant pour fabriquer la gélatine sol avec de l'acétate cuivrique, de l'acétate de zinc et du chlorure d'étain et l'ont enduit sur du verre à base de molybdène (Mo). Pour obtenir une meilleure épaisseur, un revêtement par centrifugation a été

effectué 5 fois consécutives et brûlé à 300 ° C pendant 5 min dans l'air et recuit à 500 ° C pendant 1 h dans une atmosphère de gaz N₂ contenant 5% d'H₂S. Le travail ci-dessus a été rapporté avec un film mince à base de CZTS avec un meilleur élément et la cristallinité. En 2009, la méthode sol gel a été utilisée puis spin-coat et séchage ont été effectuées avec le sol 0,35 M pendant 3 fois. Puis centrifugé et séché le sol 1,76 M pendant 5 fois. Dans le travail indiqué, un film à base de CZTS avec une surface uniforme et une efficacité de 1,01% a été fabriqué [68]. En 2011, une efficacité de conversion de puissance de 2,03% a été atteinte avec à l'aide de l'optimisation des composants du film [69].

L'ajout d'une couche antireflet MgF₂ a entraîné une efficacité de conversion énergétique élevée de 10,1% [70]. Comparée à d'autres techniques, l'approche sol gel a de nombreux avantages spécifiques tels que, un équipement de processus simple sans conditions de vide, système peu coûteux avec de grands films minces de proximité et substrat avec différentes formes et matériaux. La synthèse du composite CZTS a ses significations uniques par rapport au type de méthode adopté.

b. Electro-dépôt :

L'électrodéposition de couches minces CZTSSe peut être résumée en deux catégories: dépôt électrolytique séquentiel de précurseurs et électrodéposition en une seule étape de précurseurs, suivie d'un recuit sous atmosphère contenant du soufre ou du sélénium.

Le premier rapport sur les couches minces CZTS utilisant l'approche de dépôt séquentiel était de Scragg et al. [71] qui a recuit un empilement métallique de Cu / Sn / Zn (en haut) déposé sur un substrat en verre recouvert de Mo à 550 ° C pendant 2 h en atmosphère sulfureuse. La phase secondaire de SnS₂ a été observée par la mesure XRD dans les films minces CZTS. Les dispositifs fabriqués à partir de tels films ont montré une efficacité de 0,8%. En optimisant l'empilement séquentiel en Cu / Sn / Cu / Zn (en haut) et les conditions de recuit, ils ont amélioré l'efficacité à 3,2% [72]. Ahmed et al. [73] ont développé une méthode en trois étapes: i) empilement séquentiellement électrolytique de Cu / Zn / Sn ou Cu / Sn / Zn; ii) recuire les empilements à basse température (210-350°C) sous N₂ pour produire des alliages homogènes; iii) recuit de ces alliages CuZn et CuSn bien mélangés à 550- 590 ° C dans une atmosphère de soufre pendant 5-15 min pour permettre la formation de CZTS. Des phases secondaires telles que Cu₂S, SnS et Cu₂SnS₃ ont été trouvées dans les échantillons recuits lorsque la température de recuit est inférieure à 580°C. Ils ont proposé que les phases secondaires de ZnS et Cu₂SnS₃ réagissent pour former du CZTS lorsque la température de

recuit était supérieure à 580°C. Les cellules solaires fabriquées à partir des échantillons CZTS préparés à partir de la sulfuration des précurseurs CuZnSn à 585 ° C pendant 12 min ont montré des rendements allant jusqu'à 7,3%. Il s'agit des rendements les plus élevés pour les cellules solaires à base de CZTS pures préparées à partir de l'électrodéposition à ce jour.

Récemment, Guo et al. [74] utilisant un processus de dépôt similaire, ont fabriqué des cellules solaires à base de CZTS et CZTSe à 7,0% d'efficacité. Après recuit des empilements métalliques Cu / Zn / Sn à 360 ° C dans N₂ pendant 30 min, les échantillons scellés dans un tube de quartz de fermeture avec du soufre ou du sélénium ont été recuits à 535-585 ° C pendant 5-20 min. Les conditions de salinisation optimisées se sont révélées être à 585 ° C pendant 7 min tandis que les conditions de sulfuration optimisées étaient à 585 ° C pendant 12 min. Ils ont proposé que la faible résistance au shunt dans les cellules solaires à base de CZTSe (0,48 KΩcm²) contrairement aux cellules solaires à base de CZTS (11,8 K/Ωcm²) est due à l'existence d'une région limite de grain pauvre en Se et riche en Sn. Ils ont également proposé que l'oxygène observé dans les couches minces CZTS / CZTSe soit responsable de la faible JSC dans les dispositifs correspondants.

La co-électrodéposition de précurseurs Cu-Zn-Sn pour les couches minces CZTS a été introduite pour la première fois par Ennaoui et al. [75]. Ils ont déposé des couches de précurseurs Cu-Zn-Sn sur le substrat de verre sodocalcique revêtu de Mo à partir d'un bain d'électrolyte alcalin contenant des sels métalliques de Cu (II), Zn (II) et Sn (IV) en une seule étape. Les couches de précurseurs ont recuit à 550°C dans une atmosphère d'Ar-H₂S (5%) pendant 2h pour permettre à la réaction des précurseurs de former du CZTS. L'analyse de cartographie EDX a révélé l'existence d'une zone avec un signal Zn réduit près du contact arrière, qui peut pointer vers la phase Cu₂SnS₃. Les cellules solaires fabriquées à partir de films CZTS avec Cu / (Zn + Sn) = 0,97 et Zn / Sn = 1,08 ont montré une efficacité de 3,4%. En utilisant un processus de co-électrodéposition similaire, Araki et al. [76] ont rapporté 3,16% de cellules solaires à couches minces à base de CZTS efficaces. La sulfuration des couches précurseurs Cu-Zn-Sn a été réalisée à une température plus élevée (580 ou 600°C) par rapport à celle rapportée par Ennaoui et al. (540°C) [75] pour le même temps (2h). L'échantillon recuit à 600°C a donné les meilleures cellules solaires.

c. Dépôt par spray pyrolyse

La technique de spray pyrolyse, y compris ses différents types (ultrasons, pneumatiques et électrostatiques), est devenue une méthode de dépôt attrayante en raison de sa simplicité, de

son faible coût, ne nécessitant pas de substrats de haute qualité et de la possibilité de déposer une grande surface qui était requise pour une application industrielle. La pyrolyse par pulvérisation a été largement utilisée pour la fabrication de films minces des dispositifs tels que: cellules solaires, revêtement antireflet, revêtement thermique, piles à combustible à oxyde solide, capteurs et autres. Divers travaux sur les techniques de pyrolyse par pulvérisation ont été publiés tels que Moony et Radding ont rapporté dans leur travail la méthode de spray pyrolyse, les propriétés des films déposés en fonction des conditions, films spécifiques (en particulier CdS) et application de dispositif [78]. Tomar et Garcia ont discuté de la préparation et des propriétés des films pulvérisés ainsi que de leur application dans les cellules solaires, les revêtements antireflet et les capteurs de gaz [79]. Albin et Risbud ont présenté une revue de l'équipement, des paramètres de traitement et des matériaux optoélectroniques déposés par la technique de spray pyrolyse [80]. Le premier signalement de CZTS pulvérisé a été signalé par Nakayama et al. [81] en 1996, le spray pyrolyse est devenue une technique intéressante et elle a été largement utilisée pour le dépôt de kesterite, de nombreux travaux ont été signalés dans des films minces CZTS pulvérisés [82], et plusieurs paramètres ont été étudiés, par exemple: l'effet des précurseurs de l'étain a été étudié par Rajeshmon et al. [83] qui a testé les précurseurs de SnCl_2 et SnCl_4 et a constaté que les deux sources d'étain donnent de la kesterite structure avec la meilleure cristallisation pour le film préparé à l'aide du précurseur SnCl_2 . L'avantage de la technique de pulvérisation est la possibilité de contrôler de nombreuses conditions, y compris les conditions de la solution et les paramètres du système, le schéma ci-dessous montre les différents paramètres qui peuvent être étudiés en utilisant cette technique.

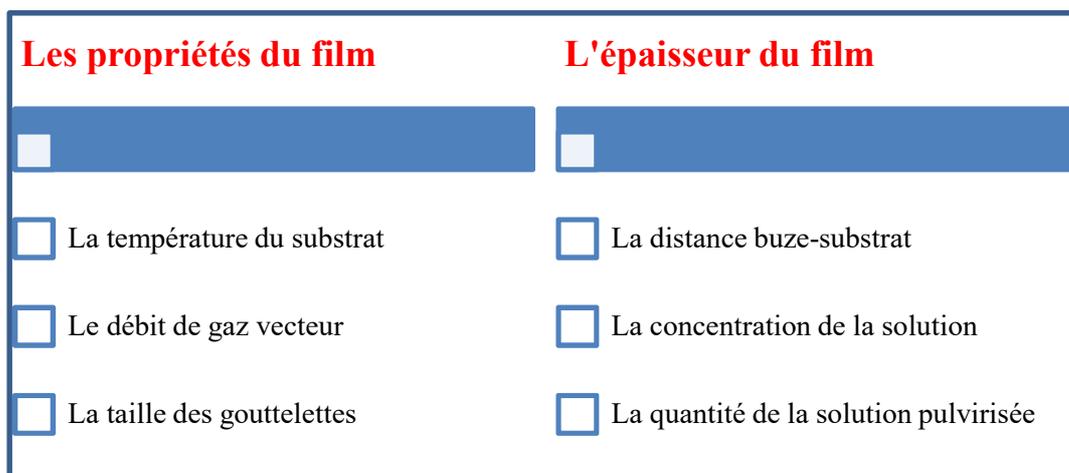


Figure II.11 Les différents paramètres de spray pyrolyse.

La figure II.12 montre un système de pulvérisation typique. Il se compose principalement d'une buse de pulvérisation, d'une solution de précurseur, d'un réchauffeur de substrat, d'un contrôleur de température et d'un compresseur d'air ou d'un gaz propulseur. Pour mesurer le débit de la solution de précurseur et des débitmètres d'air, de liquide et de gaz sont utilisés. Le mouvement de la tête de pulvérisation est également contrôlé par des étages linéaires entraînés par moteur pas à pas dans les directions X et Y.

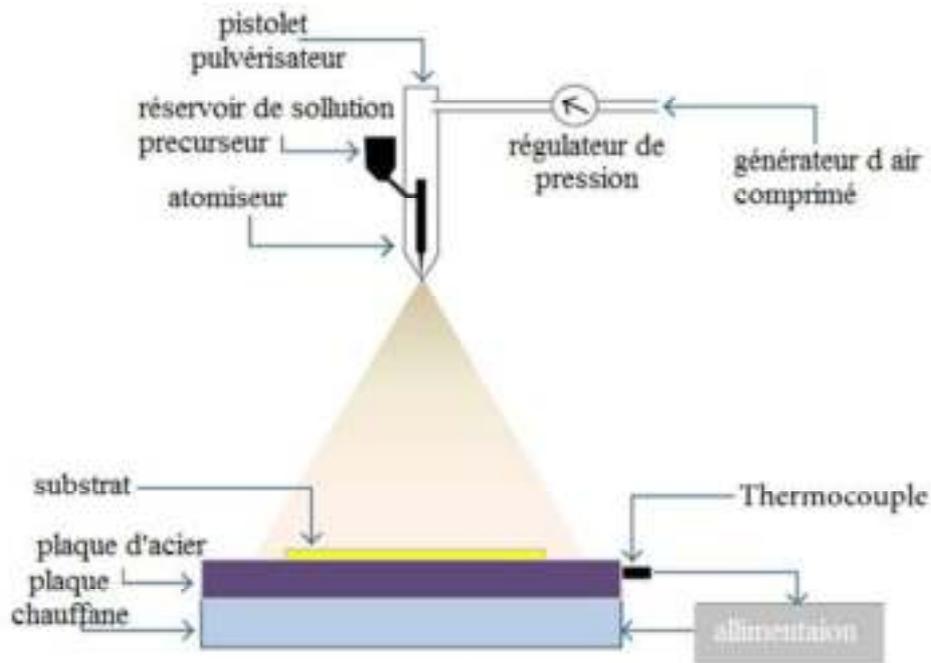


Figure II.12 Schéma de principe de la méthode de spray pyrolyse .

Les propriétés du film préparé dépendent de la vitesse de pulvérisation, de la température du substrat, de l'atmosphère ambiante, du gaz vecteur, de la taille des gouttelettes et également de la vitesse de refroidissement après le dépôt. L'épaisseur du film dépend de la distance entre la buse de pulvérisation et la température du substrat, de la concentration de la solution de précurseur et de la quantité de solution pulvérisée. La formation du film dépend du processus d'atterrissage des gouttelettes, de la réaction et de l'évaporation du solvant, qui sont liés à la taille des gouttelettes. Une condition de dépôt idéale est lorsque la gouttelette s'approche du substrat tout comme le solvant est complètement éliminé. Les trois principales étapes de traitement pour le dépôt par pyrolyse par pulvérisation sont les suivantes:

- Procédure d'atomisation.
- Transport d'aérosols de gouttelettes.
- Décomposition des précurseurs.

Le haut rendement obtenu en utilisant diverses techniques de dépôt (CVD et PVD) est rapporté dans le tableau II.3.

| Méthodes | $V_{oc}(mV)$ | $J_{sc}(mA/cm^2)$ | FF | η (%) | L'année | réf |
|-------------------------------------|--------------|-------------------|------|------------|---------|------|
| CBD method (non-vacuum) | 610 | 17.9 | 62.0 | 6.67 | 2008 | [89] |
| Thermal evaporation (vacuum) | 661 | 19.5 | 65.8 | 8.84 | 2011 | [84] |
| Spin coating (Vacuum) | 422.8 | 38.7 | 61.9 | 10.1 | 2012 | [85] |
| Electro-deposition (Non-vacuum) | 390.0 | 35.3 | 58.0 | 8.0 | 2014 | [86] |
| Hydrazine- slurry method (vacuum) | 513.4 | 35.2 | 69.8 | 12.6 | 2014 | [87] |
| Spray Pyrolysis method (non-vacuum) | – | – | – | 5.1 | 2014 | [88] |

Tableau II.3 Efficacité CZTS la plus élevée obtenue par différentes méthodes avec la tension en circuit ouvert V_{oc} , les densités de courant J_{sc} et le facteur de remplissage (FF).

Les meilleurs rendements obtenus en utilisant des différents types de spray pyrolyse sont rapportés dans le tableau II.4. On remarque que la technique de spray pneumatique robotique X Y donne la meilleure efficacité par rapport aux autres types.

| Type de spray | Précurseurs/solvant/gaz vecteur | Température de substrat °C / etching | Condition de recuit | J_{sc} (mA/cm^2) | V_{oc} (mV) | FF (%) | Eff. [%] | Ref. |
|--|--|--------------------------------------|---|------------------------|---------------|--------|----------|------|
| Pneumatique XY robotique | CuCl ₂ , ZnCl ₂ , SnCl ₄ NaHS/water + ethanol/N ₂ (glove box) | 300 °C/HCl (8%) | N ₂ ; 525 °C, 15min+H ₂ S 525 °C, 60 min | 19 | 630 | 50 | 5 | [11] |
| Pneumatique (8nm) | CuCl ₂ , ZnCH ₃ COOH, SnCl ₄ , NH ₃ CSNH ₃ /water/air (air) | 331 | 331, 30 min | 8.3 | 430 | 52 | 1.8 | [12] |
| Pneumatique | CuCl ₂ , ZnCH ₃ COOH, SnCl ₄ , NH ₃ CSNH ₃ /water/Ar (Ar box) | 360/KCN (1%) | Ar, S + Sn+580 °C, 30 min | 9.8 | 421 | 34.3 | 1.4 | [13] |
| Pneumatique/ Ar et Ar+H ₂ gaz vecteur | CuCl ₂ , ZnCH ₃ COOH, SnCl ₄ , NH ₃ CSNH ₃ /water/Ar (Ar) | 220 KCN (1%) | Ar, S + Sn+580 °C, 30 min | 10.7 | 407 | 33 | 1.4 | [14] |
| Pneumatique | CuCl ₂ , ZnCH ₃ COOH, SnCl ₄ , NH ₃ CSNH ₃ /water/Ar (Ar) | 350 KCN (1%) | Ar, S + Sn+580 °C, 30 min | 10.3 | 356 | 32.5 | 1.2 | [19] |
| Pneumatique | CuCl ₂ , ZnCH ₃ COOH, SnCl ₄ , NH ₃ CSNH ₃ /water/Ar (Ar) | 450 KCN (1%) | Ar, S + Sn+580 °C, 30 min | 7.5 | 361 | 37.1 | 1 | [47] |
| pneumatique | CuCl ₂ , ZnCH ₃ COOH, SnCl ₄ , NH ₃ CSNH ₃ /water/Ar + H ₂ (Air) | 220 KCN (1%) | Ar, S + Sn+580 °C 30 min | 10.7 | 407 | 33 | 1.4 | [82] |

Tableau II.4 L'efficacité de conversion la plus élevée de la kesterite par spray pyrolyse à base de soufre pur

Références

- [1] Kentaro Ito and Tatsuo Nakazawa, *Japanese Journal of Applied Physics*, 27, pp. 2094-2097, (1988).
- [2] Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo, Satoru Yamada, Tsuyoshi Kamimura, Win ShweMaw, Tatsuo Fukano, Tadashi Ito, and Tomoyoshi Motohiro, *Applied Physics Express* 1, 04120.(2008)
- [3] Byungha Shin, Oki Gunawan, Yu Zhu, Nestor A. Bojarczuk, S. Jay Chey and Supratik Guha, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* (2011).
- [4] Homare Hiroi, Noriyuki Sakai and Hiroki Sugimoto, *Conference Paper* · (June 2011).
- [5] Hiroki Sugimoto, Homare Hiroi, Noriyuki Sakai, Satoshi Muraoka and Takuya Katou, *IEEE* 978-1-4673-0066-7/12/\$26.00, (2011)
- [6] Takuya Kato, Homare Hiroi, Noriyuki Sakai, Satoshi Muraoka, and Hiroki Sugimoto, *27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, (2012).
- [7] Gerardo Larramona, Stéphane Bourdais, Alain Jacob, Christophe Chone, Takuma Muto, Yan Cuccaro, Bruno Delatouche, Camille Moisan, Daniel Pere, and Gilles Dennler, *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 3763–3767.(2014)
- [8] Gerardo Larramona, Sergiu Levchenko, Stéphane Bourdais, Alain Jacob, Christophe Choné, Bruno Delatouche, Camille Moisan, Justus Just, Thomas Unold, and Gilles Dennler, *Adv. Energy Mater.* 5, 1501404.(2015)
- [9] Rujun Sun, Daming Zhuang, Ming Zhao, Qianming Gong, Mike Scarpulla, Yaowei Wei, Guoan Ren, Yixuan Wu, *Beyond 11% efficient Cu₂ZnSn(Se,S)₄ thin film solar cells by cadmium alloying. Solar Energy Materials and Solar Cells* 174 494–498.(2018)
- [10] Assiya Haddout, Abderrahim Raidou, Mounir Fahoume, *A review on the numerical modeling of CdS/CZTS-based solar cells, Applied Physics A* 125:124.(2019)
- [11] G. Larramona, S. Bourdais, A. Jacob, C. Chone, T. Muto, Y. Cuccaro, B. Delatouche, C. Moisan, D. Pere, G. Dennler, *RSC Adv.* 4 14655–14662.(2014)
- [12] V.G. Rajeshmon, N. Poornima, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, *J. Alloy. Comp.* 553 239–244.(2013)
- [13] O. Vigil Galan, M. Caurel, M. Espindola Rodriguez, D. Jimenez Olarte, M. Aguilar Frutis, E. Saucedo, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 132 557–562.(2013)

- [14] M. Espindola Rodriguez, D. Sylla, Y. Sanchez, S. Lopez-Marino, X. Fontane, J. Lopez-Garcia, M. Placidi, A. Perez-Rodriguez, O. Vigil-Galan and E. Saucedo, *Pneumatically*; *J. Phys. D Appl. Phys.*, 47 245101-245108. (2014)
- [15] S. Schorr, *Thin Solid Films* 515 5985–5991.(2007)
- [16] T. Maeda, S. Nakamura and T. Wada, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1165*.(2009)
- [17] Joachim Paier, Ryoji Asahi, Akihiro Nagoya, and Georg Kresse, *PHYSICAL REVIEW B* 79, 115126. (2009)
- [18] Jae-SeungSeola, Sang-YulLeea, Jae-ChoonLeea, Hyo-DukNamb, Kyoo-Ho Kima, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 75 155–162.(2003)
- [19] O. Vigil-Galan, Maykel Courel, J. A. Andrade-Arvizu, Y. Sanchez , M. Espindola-Rodriguez , E. Saucedo ,D. Seuret-Jiménez, Matthew Titsworth, *Route towards low costhigh efficiency second generation solar cells: current status and perspectives*, *J Mater Sci: Mater Electron* (2014).
- [20] I.D. Olekseyuk, I.V. Dudchak, L.V. Piskach, *Journal of Alloys and Compounds* 368 135–143.(2004)
- [21] R. Schurr , A. Hölzing , S. Jost , R. Hock , T. Voß , J. Schulze , A. Kirbs , A. Ennaoui , M. Lux-Steiner ,A. Weber , I. Kötschau, H.-W. Schock, *Thin Solid Films* 517 2465–2468.(2009)
- [22] Alfons Weber, Roland Mainz, Thomas Unold, Susan Schorr, and Hans-Werner Schock, *Phys.Status Solidi C* 6, No. 5, 1245–1248 (2009).
- [23] Kejia Wang, Byungha Shin, Kathleen B. Reuter, TeodorTodorov, David B. Mitzi, and SupratikGuha, *Applied Physics Letters* 98, 051912 (2011).
- [24] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, *Journal of Alloys and Compounds* 509 7600– 7606.(2011)
- [25]Alfons Weber, Aus Schwandorf , *Wachstum von Dünnschichten des Materialstamms Cu-Zn-Sn-S*, these de doctorat , der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, (2009)
- [26] StefanJost, ausFürth,the formation of CuInSe₂-based thin-film solar cell absorbers from alternative low-cost precursors, these de doctorat, der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, (2008)
- [27] Claudia Malerba, *Cu₂ZnSnS₄ thin films and solar cells: material and device characterization*, these de doctorat,university of trento, Italy, (2014)
- [28] AronWalsh ,Shiyu Chen , Su-Huai Wei , and Xin-Gao Gong, *Kesterite Thin-Film Solar Cells: Advances in Materials Modelling of Cu₂ZnSnS₄*, *Adv. Energy Mater.* 2, 400–409.(2012)

- [29] P. A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, Preprint submitted to Journal of Alloys and Compounds, (2011)
- [30] M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok, and E. Mellikov, Phys. Stat. Sol. (a) 205, No. 1, 167–170 (2008).
- [31] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé and A. F. da Cunha. Growth and Raman scattering characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films. Thin Solid Films, 517(7), 2519–2523, (2009)
- [32] W. G. Nilsen, Raman spectrum of Cubic ZnS, Physical Review, volume 128, number 3, (1969)
- [33] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé and A. F. da Cunha. Cu_xSnS_{x+1} (x = 2,3) thin films grown by sulfurization of metallic precursors deposited by dc magnetron sputtering. Physica Status Solidi (c), 7(3-4), 901–904, (2010)
- [34] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé and A. F. da Cunha. A study of ternary Cu₂SnS₃ and Cu₃SnS₄ thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors. Journal of Physics D: Applied Physics, 43(21), 215403, (2010)
- [35] Louise S. Price, Ivan P. Parkin, Amanda M. E. Hardy, and Robin J. H. Clark, Chem. Mater. 11, 1792-1799.(1999)
- [36] Byungha Shin, Oki Gunawan, Yu Zhu, Nestor A. Bojarczuk, S. Jay Chey and Supratik Guha, Prog. Photovolt: Res. Appl. (2011).
- [37] Takuya Kato, Homare Hiroi, Noriyuki Sakai, Satoshi Muraoka, and Hiroki Sugimoto, 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (2012)
- [38] Satoshi Nakamura, Tsuyoshi Maeda, and Takahiro Wada, Phys. Status Solidi C 6, No. 5, 1261–1265 (2009).
- [39] Zhao Zongyan(赵宗彦). and Zhao Xiang(赵响), J. Semicond. 36(8).(2015)
- [40] Clas Persson, J. App. Phys. 107, 053710 (2010).
- [41] Levent Güttay, Alex Redinger, Rabie Djemour, and Susanne Siebentritt, Appl. Phys. Lett. 100, 102113 (2012).
- [42] Clas Persson, Appl. Phys. Lett. 93, 072106 (2008).
- [43] S. M. Sze, Kwok K. Ng, Physics of Semiconductor Devices, book , ISBN-I 3: 978-0-471-14323-9.
- [44] Amin Emrani, Parag Vasekar, Charles R. Westgate, Solar Energy 98 335–340.(2013)
- [45] Shiyong Chen, Ji-Hui Yang, X. G. Gong, Aron Walsh, and Su-Huai Wei, PHYSICAL REVIEW B 81, 245204, (2010)
- [46] Giovanni Altamura, Development of CZTSSe thin films based solar cells, these de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, (2014)

- [47] O. Vigil-Galan, Maykel Courel, M. Espindola-Rodriguez, V. Izquierdo Roca, E. Saucedo, A. Fairbrother, J. Renew. Sustain. Energy 5 053137-053152.(2013)
- [48] Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo, Satoru Yamada, Tsuyoshi Kamimura, Win Shwe Maw, Tatsuo Fukano, Tadashi Ito, and Tomoyoshi Motohiro, Applied Physics Express 1 041201.(2008)
- [49] Fangyang Liu, Kun Zhang, Yanqing Lai, Jie Li, Zhian Zhang and Yexiang Liu, Electrochemical and Solid-State Letters, 13 (11) H379-H381 (2010).
- [50] P. A. Fernandes, P. M. P. Salome1 and A. F da Cunha Semicond. Sci. Technol. 24 105013 (7pp).(2009)
- [51] Tooru Tanaka, Takeshi Nagatomo, Daisuke Kawasaki, Mitsuhiro Nishio, Qixin Guo, Akihiro Wakahara, Akira Yoshida, Hiroshi Ogawa, Journal of Physics and Chemistry of Solids 66 1978–1981.(2005)
- [52] R.B.V. Chalapathy, Gwang Sun Jung, Byung Tae Ahn, Solar Energy Materials & Solar Cells 95 3216–3221.(2011)
- [53] Kazuo Jimbo, Ryoichi Kimura, Tsuyoshi Kamimura, Satoru Yamada, Win Shwe Maw, Hideaki Araki, Koichiro Oishi, Hironori Katagiri, Thin Solid Films 515 5997–5999.(2007)
- [54] Tatsuo Fukano, Shin Tajima, and Tadayoshi Ito, Applied Physics Express 6 062301.(2013)
- [55] Hironori Katagiri, Kotoe Saitoh, Tsukasa Washio, Hiroyuki Shinohara, Tomomi Kurumadani, Shinsuke Miyajima, Solar Energy Materials & Solar Cells 65 141-148.(2001)
- [56] Hironori Katagiri, Nobuyuki Sasaguchi, Shima Hando, Suguro Hoshino, Jiro Ohashi, Takaharu Yokota, Solar Energy Materials and Solar Cells 49 407-414.(1997)
- [57] Bjorn-Arvid Schubert, Bjorn Marsen, Sonja Cinque, Thomas Unold, Reiner Klenk, Susan Schorr and Hans-Werner Schock, Prog. Photovolt: Res. Appl. 19:93–96.(2011)
- [58] Byungha Shin, Oki Gunawan, Yu Zhu, Nestor A. Bojarczuk, S. Jay Chey and Supratik Guha, Prog. Photovolt: Res. Appl. 21:72–76.(2013)
- [59] Takeshi KOBAYASHI, Kazuo JIMBO, Kazuyuki TSUCHIDA, Shunsuke SHINODA, Taisuke OYANAGI and Hironori KATAGIRI, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44, No. 1B (2005).
- [60] K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S. J. Chey et al., Appl. Phys. Lett. 97, 143508 (2010).
- [61] Byungha Shin, Yu Zhu, Nestor A. Bojarczuk, S. Jay Chey, and Supratik Guha, Appl. Phys. Lett. 101, 053903 (2012).

- [62] Ingrid Repinsa, CarolynBeall, NiravVora a, Clay DeHart, Darius Kuciauskas, Pat Dippo, Bobby To, Jonathan Mann, Wan-Ching Hsu, Alan Goodrich, RommelNoufi, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 101 154–159.(2012)
- [63]Katsuhiko MORIYA, Kunihiko TANAKA, and Hisao UCHIKI, *Japan. J. Appl. Phys.*, Vol. 46, No. 9A (2007).
- [64] RachmatAdhiWibowo, EunSoo Lee, BadrulMunir, and Kyoo Ho Kim, *Phys. Stat. Sol. (a)* 204, No. 10, 3373–3379 (2007).
- [65] A.V. Moholkar, S.S. Shinde, A.R. Babar, Kyu-UngSim, Ye-bin Kwon, K.Y. Rajpure, P.S. Patil, C.H. Bhosale, J.H. Kim, *Solar Energy* 85 1354-1363.(2011)
- [66] A.V. Moholkar, S.S. Shinde, G.L. Agawane, S.H. Jo, K.Y. Rajpure, P.S. Patil, C.H. Bhosale, J.H. Kim, *Journal of Alloys and Compounds* 544 145–151.(2012)
- [67]Xiangbo Song, XuJi, Ming Li, Weidong Lin, Xi Luo, and Hua Zhang, A Review on Development Prospect of CZTS Based Thin Film Solar Cells, Hindawi Publishing Corporation *International Journal of Photoenergy*, 11 ID 613173, (2014)
- [68] KunihikoTanaka, Masatoshi Oonuki, Noriko Moritake, HisaoUchiki, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 583–587.(2009)
- [69] Kunihiko Tanaka, Yuki Fukui, Noriko Moritake, HisaoUchiki, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 838–842.(2011)
- [70] D. Aaron R. Barkhouse, Oki Gunawan, TayfunGokmen, Teodor K. Todorov and David B. Mitzi, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 20:6–11.(2012)
- [71] Jonathan J. Scragg, Philip J. Dale, Laurence M. Peter, Guillaume Zoppi, and Ian Forbes, *Phys. Stat. Sol. (b)* 245, No. 9, 1772–1778 (2008).
- [72] Jonathan J. Scragg, Dominik M. Berg, Phillip J. Dale, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 646 52–59.(2010)
- [73] Shafaat Ahmed, Kathleen B. Reuter, Oki Gunawan, LianGuo, Lubomyr T. Romankiw, and HarikliaDeligianni, *Adv. Energy Mater.* 2, 253–259.(2012)
- [74] LianGuo, Yu Zhu, Oki Gunawan, TayfunGokmen, Vaughn R. Deline, Shafaat Ahmed, Lubomyr T. Romankiw1 and HarikliaDeligianni, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* (2012).
- [75] A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, D. Abou-Ras, I. Kötschau, H.-W.Schock, R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, T. Voß, J. Schulze, A. Kirbs, *Thin Solid Films* 517 2511–2514.(2009)
- [76] Hideaki Araki*, Yuki Kubo, Kazuo Jimbo, Win Shwe Maw, Hironori Katagiri, Makoto Yamazaki, KoichiroOishi, and Akiko Takeuchi, *Phys. Status Solidi C* 6, No. 5, 1266–1268 (2009).

- [77] Moises Espindola-Rodríguez, Juan López-García, Diouldé Sylla, Xavier Fontané, Yudania Sánchez, Simón López-Marino, Victor Izquierdo-Roca, Wiebke Riedel, Wiebke Ohm, Sophie Gledhill, Osvaldo Vigil-Galán, and Edgardo Saucedo, *Phys. Status Solidi A*, 1–9 (2014).
- [78] John B. Mooney and Shirley B. Radding, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 12 :81-101. (1982)
- [79] M. S. Tomar and F. J. Garcia, *Prog. Crystal Growth Charact.* Vol. 4, pp. 221 - 248.(1981)
- [80] DAINIUS PEREDNIS & LUDWIG J. GAUCKLER, *Journal of Electroceramics*, 14, 103–111, (2005)
- [81] Norio Nakayama, Kentaro Ito, *Applied surface science* 171-175.(1996)
- [82] O. Vigil-Galán, Maykel Courel, M. Espindola-Rodriguez, D. Jiménez-Olarte, M. Aguilar-Frutos, E. Saucedo, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 132 557–562.(2015)
- [83] V. G. Rajeshmon, Abin Kuriakose, C. Sudha Kartha, and K. P. Vijayakumar, *AIP Conference Proceedings* 1512, 1206 (2013).
- [84] Byungha Shin, Oki Gunawan, Yu Zhu, Nestor A. Bojarczuk, S. Jay Chey and Supratik Guha, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 21:72–76.(2013)
- [85] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, and G. Kresse. C. Gerber and J. G. Ángyán, *The Journal of Chemical Physics* 124, 154709 (2006).
- [86] Jong-Ok Jeon, Kee Doo Lee, Lee Seul Oh, Se-Won Seo, Doh-Kwon Lee, Honggon Kim, Jeung-hyun Jeong, Min Jae Ko, Bongsoo Kim, Hae Jung Son, and Jin Young Kim, *Chem. Sus. Chem.* 7, 1073 – 1077.(2014)
- [87] Lian Guo, Yu Zhu, Oki Gunawan, Tayfun Gokmen, Vaughn R. Deline, Shafaat Ahmed, Lubomyr T. Romankiw and Hariklia Deligianni, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* (2012).
- [88] Xin Zeng, Kong Fai Tai, Tianliang Zhang, Chun Wan John Ho, Xiaodong Chen, Alfred Huan, Tze Chien Sum, Lydia H. Wong, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 124 55–60.(2014)
- [89] M. Espindola Rodriguez, D. Sylla, Y. Sanchez, S. Lopez-Marino, X. Fontane, J. Lopez-García, M. Placidi, A. Perez-Rodríguez, O. Vigil-Galan, E. Saucedo, *J. Phys. D Appl. Phys.* 47 245101-245109. (2014)
- [90] K. Wang, B. Shin, K. B. Reuter, T. Todorov, D. B. Mitzi and S. Guha. Structural and elemental characterization of high efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells. *Applied Physics Letters*, 98(5), 051912, (2011)

Dans ce chapitre nous abordons deux parties, la première partie présente l'élaboration par voie chimique des couches minces CZTS ainsi que les conditions expérimentales. Dans notre travail, nous avons utilisé deux techniques chimiques pour fabriquer les couches minces de CZTS : dépôt par bain chimique(CBD) et le spray pyrolyse.

Pour la deuxième partie nous discutons les différentes techniques de caractérisations utilisés pour l'investigation les propriétés de couches minces déposés.

III.1 Synthèse des couches CZTS par voies chimiques

III.1.1 Préparation des substrats :

Les couches obtenues de CZTS sont déposés sur des substrats en verre (Microscope SLIDES) de dimensions de (25,4×76,2 mm) et d'épaisseur 1 mm, le choix du verre comme substrat de dépôt est dû à la caractéristique optique et électrique du substrat.

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, même à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

Le procédé de nettoyage de la surface des substrats à l'aide d'un bac à ultrason est comme suit

- Dégraissage à l'eau savonneuse, ensuite rinçage à l'eau distillée .
- Nettoyage par ultrasons pendant 5 minutes dans un bain d'acétone.
- Nettoyage par ultrasons pendant 5 minutes dans un bain d'éthanol.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 5 min.
- Séchage sous azote.



Figure III.1 Bain à ultrason utilisé au laboratoire LMESM (USTO)

III.1.2 Le dépôt de couches minces CZTS par bain chimique (CBD)

III.1.2.1 Montage expérimental utilisé

Dans cette technique CBD, on a essayé de déposer des couches minces CZTS par une seule étape en utilisant un montage expérimental simple qui a été réalisé au sein du laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux de l'Université d'Oran des Sciences et de la Technologie Mohamed BOUDIAF. Dans la figure III.2 ; nous illustrons le montage qui comprend : un b cher contenant la solution, une résistance à plaque chauffante servant à chauffer la solution, un agitateur magnétique doté d'un bouton pour garantir l'agitation et contrôler la vitesse de celle-ci   l'intérieur de la solution en faisant tourner ce dernier et une grille pour fixer et maintenir verticalement le substrat sur lequel se réalise la croissance du film, et fait aussi rentrer le substrat dans la solution au début du dépôt et le fait sortir lorsqu'il y a expiration du temps de dépôt. Le processus de dépôt se passe à l'intérieur d'une chambre de plexiglas où les gaz toxiques, sont dégagés à travers une hotte aspirante.



Figure III.2 : Technique expérimentale CBD au sein de LMESM.

III.1.2.2 Préparation des solutions

Nous avons préparés deux solutions de dépôt à partir de deux différents précurseurs pour chaque solution : chlorure de cuivre (I & II) comme source de Cu, chlorure de Zinc comme source Zn et Chlorure d'étain (II & IV) comme source de Sn, la Thio-urée comme source de soufre, l'hydroxyde d'ammonium comme agent complexant. Ces solutions ont été préparées à partir des poudres (réactifs solides), selon les différentes concentrations désirées (voir tableaux 1,2 III). Une balance a été employée pour peser ces poudres.

- **Première solution (1) de dépôt :**

Tableau III.1 Les concentrations des précurseurs pour la solution (1)

| Solution (précurseurs) | C (M) | Solvant |
|---|-------|-----------------|
| Chlorure de cuivre II (CuCl_2) | 0.2 | L'eau distillée |
| Chlorure de zinc (ZnCl_2) | 0.1 | L'eau distillée |
| Chlorure d'étain II (SnCl_2) | 0.1 | Ethanol |
| Thio-urée | 0.4 | L'eau distillée |

- **Deuxième solution (2) de dépôt :**

Tableau III.2 les concentrations des précurseurs pour la solution (2)

| Solution (précurseurs) | C (M) | Solvant |
|---|-------|-----------------|
| Chlorure de cuivre I (CuCl) | 0.1 | Ethylène glycol |
| Chlorure de zinc (ZnCl_2) | 0.05 | L'eau distillée |
| Chlorure d'étain IV (SnCl_4) | 0.05 | L'eau distillée |
| Thio-urée | 0.2 | L'eau distillée |

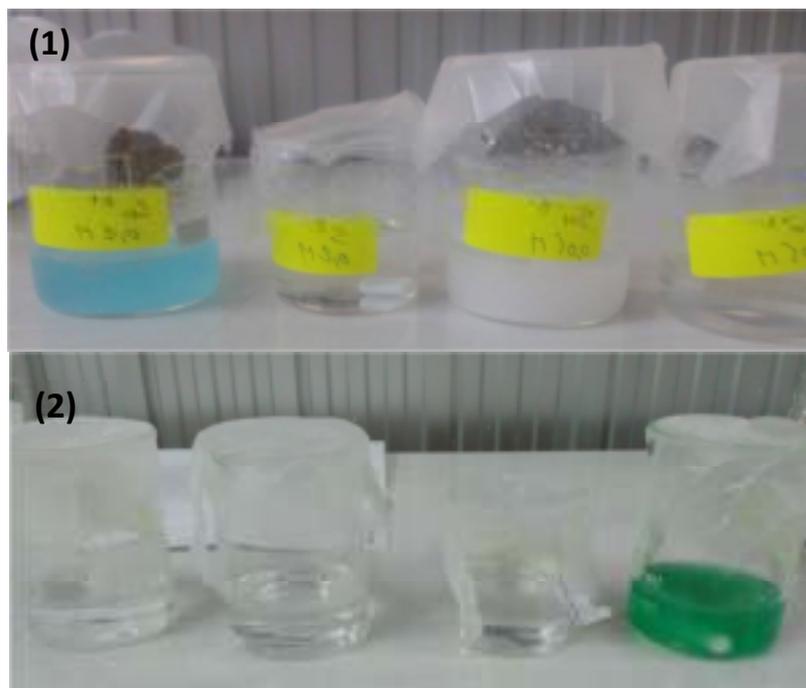


Figure III.3 Les différentes solutions préparées à partir des précurseurs

III.1.2.3 Conditions expérimentales :

Dans cette technique, il est très important de suivre certains paramètres à chaque instant dans le dépôt tel que la température et le pH de la solution. Les paramètres de dépôt sont démontrés dans le tableau III.3

| solution | pH | Température (°C) | temps |
|----------|----|------------------|---------|
| (1) | 10 | 50 | 24 h |
| (2) | 10 | 85 | 16/24 h |

Tableau III.3 les paramètres de dépôt

III.1.2.4 Procédure de dépôt :

Au début on met la haute en marche (pour absorber les gaz dégagés de la précédente expérimentation). On place à l'intérieur un agitateur qui contient une résistance qui joue le rôle d'une plaque chauffante aussi. On met sur la plaque un bécher avec la solution préparée plus un barreau magnétique. On commence à mélanger sans déclencher le chauffage thermique, en suite on immerge les substrats et on règle la température souhaitée en introduisant le thermomètre pour contrôler la température, on ajoute la base et l'agent complexant goutte par goutte dans la solution. A la fin de dépôt, dans la première expérience, nous avons obtenu une couche noire précipitante qui disparaît une fois qu'elle a été lavée. Dans la deuxième expérience, nous avons obtenu une couche marron plus collante et homogène devient plus foncée avec le temps et ne disparaît pas lorsqu'elle est lavée.



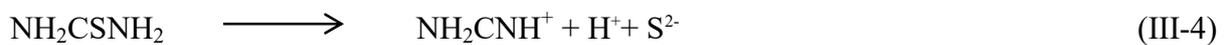
Figure III.4: Procédure du dépôt de CZTS (1) par bain chimique



Figure III.5 : Procédure du dépôt de CZTS (2) par bain chimique

Le mécanisme de réaction possible pour la formation de film CZTS est comme suit :

- Pour les précurseurs : CuCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 , Thio-urée :



- Pour les précurseurs : CuCl , SnCl_4 .



-La réaction globale pour la formation de film CZTS :



III.1.3 Le dépôt de couches minces CZTS par spray pyrolyse

III.1.3.1 Montage expérimental utilisé

Le schéma expérimental de notre système de spray pyrolyse, a été construit dans notre laboratoire de Microscopie Electronique et Sciences des Matériaux de l'Université d'Oran des Sciences et de la Technologie Mohamed BOUDIAF, est présenté ci-dessous à la figure6.

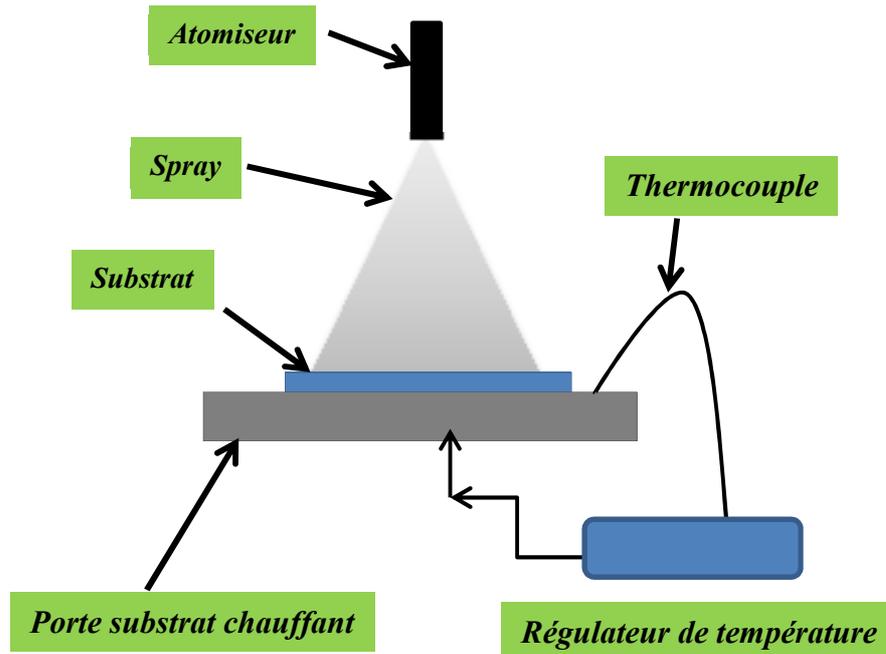


Figure III. 6. Schéma expérimental de spray pyrolyse

Les éléments de base du montage sont composés de :

Un porte substrat : C'est une plaque chauffante, chauffée par effet joule, dont la température est contrôlée par un régulateur de température automatique pour atteindre la température requise du substrat avec une précision de $\pm 10^0$ C, la température résultante à la surface du substrat est mesurée à l'aide d'un thermocouple.

Un atomiseur : est un appareil qui produit des gouttelettes et les disperse dans l'air, la méthode d'atomisation utilisée dans notre montage consiste au spray pneumatique (l'air est le gaz vecteur).

Dans ce processus, la solution de précurseur est pulvérisée sur un substrat préchauffé, chaque gouttelette atomisée sert de microréacteur qui est délivré par un gaz vecteur (air) au site de

réaction et subit une évaporation, décomposition et précipitation de solvants pour former les couches finals produites.

Les émanations dangereuses dégagées lors de la décomposition du précurseur sont absorbés, par une hotte aspirante

III.1.3.2. Préparation de solution :

Les couches CZTS ont été déposées sur des substrats de verre à partir une solution préparé on utilisant des précurseurs à différentes concentrations de chlorure cuprique ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), de chlorure de zinc ($\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et de thio-urée $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ dessous dans un mélange d'éthanol et d'acétone. Les concentrations des précurseurs sont présentées dans le tableau 4. Dans notre expérience, nous avons utilisé l'excès de thio-urée pour compenser la perte de soufre pendant le processus de chauffage [1], [2].

Au cours de notre approche expérimentale, nous avons ajusté la stœchiométrie de deux échantillons de CZTS en faisant varier simultanément les concentrations des anions (S) et des cations (Cu, Zn, Sn), pour cette raison, nous avons obtenu deux échantillons S1 et S2. Pour le premier S1, nous avons opté pour les concentrations suivantes: $[\text{S}^{2-}] = 8 [\text{Cu}^{2+}]$; $[\text{Cu}^{2+}] = 2 [\text{Zn}^{2+}] = 2 [\text{Sn}^{2+}]$; pour le second S2: nous avons obtenu $[\text{S}^{2-}] = 6 [\text{Cu}^{2+}]$; $[\text{Cu}^{2+}] = 2 [\text{Zn}^{2+}]$; $[\text{Cu}^{2+}] = 2,5 [\text{Sn}^{2+}]$.

Ces concentrations ont été optimisées en diminuant légèrement le rapport $[\text{S}^{2-}] / [\text{Cu}^{2+}]$ et en augmentant le rapport $[\text{Cu}^{2+}] / [\text{Sn}^{2+}]$ pour se rapprocher de la stœchiométrie de CZTS.



Figure III. 7 Les différentes solutions préparées à partir des précurseurs.

| Echantillons | [Cu] | [Zn] | [Sn] | [S] |
|--------------|--------|---------|---------|--------|
| S1 | 0.01 M | 0.005 M | 0.005 M | 0.08 M |
| S2 | 0.02 M | 0.01 M | 0.008 M | 0.12 M |

Tableau III. 4 Les concentrations des précurseurs

III.1.3.3 Conditions expérimentales :

La technique de spray pyrolyse nécessite la précision de quelques paramètres telle que la fixation de la température de porte substrat et la distance entre la buse et le substrat, pour cette raison, ça ne nous permet pas à jouer sur ces paramètres avec notre moyens.

Le temps de dépôt était de 20 minutes et la distance entre la buse - substrat était fixée à 40 cm, la température du substrat a été à 300 °C pendant l'expérience et nous avons gardé les mêmes paramètres pour les deux échantillons préparés.

III.1.3.4 Procédure de dépôt :

Au début on allume la hotte pour absorber les gaz dégagés par des autres expériences et on met le substrat nettoyé au milieu de la plaque chauffante dont laquelle est chauffé progressivement à partir de la température ambiante jusqu'à la température choisi pour le dépôt (300°C) pour éviter le choc thermique des substrats, d'un autre coté on met notre solution dans le flacon qui est lié à une buse d'atomisation et on fixe la distance entre le substrat et la buse à 40 cm et puis on commence pulvériser la solution, les gouttes de l'aérosol sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. A la fin du dépôt, on laisse les substrats refroidir au-dessus du port substrat jusqu'à la température ambiante, ensuite on récupère des échantillons de couleur noir dégradé selon l'épaisseur.



Figure III. 8 : Echantillons de CZTS sur verre réalisés à LMESM.

III.2 : Techniques de caractérisations

III.2.1- Diffraction à rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique précise et non destructive utilisée pour l'analyse structurale. La DRX fournit de nombreuses informations telles que: la structure, l'orientation, la taille des cristallites et les différentes phases du matériau.

- **Principe** : lorsqu'un faisceau de rayon X frappe un cristal à un angle θ (figure 1), des interférences constructives et un pic d'intensité de réflexion sont observés si la loi de Bragg est vérifiée et donne par la relation [3]:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{III.8})$$

d_{hkl} : Distance inter réticulaire séparant les plans de même famille (hkl).

λ : Longueur d'onde de rayonnement x incident.

n : L'ordre de réflexion dans la famille des plans parallèles (hkl).

θ : L'angle de diffraction.

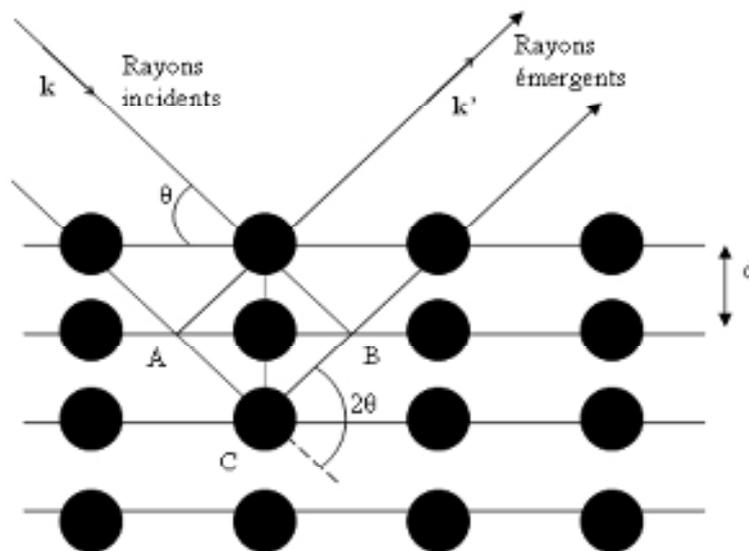


Figure. III.9 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg[3]

Pour déterminer la structure de nos échantillons, nous avons utilisé le diffractomètre à haute résolution (Pana-lytical DY 1352) au sein de laboratoire de Microscopie électronique et Sciences des Matériaux (LMESM) de l'université USTO.MB. Les rayons X ont été produits à partir d'une source de radiation $K\alpha$ d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 0,154056$ nm), avec une tension d'accélération de 45 kV et un courant de 30 mA, les spectres sont réalisés entre 20 et

80° avec un pas de 0,02°. Les pics de diffraction obtenus sont comparés au fichier (JCPD) pour obtenir des informations sur les phases, leur abondance relative et l'orientation préférée des cristallites.



Figure III. 10. Le diffractomètre à haute résolution (Panalytical) DY 1352)

III.2.2- Spectroscopie Raman :

L'effet Raman fut découvert simultanément en 1928 par Raman et Krishnan lors de l'étude de la diffusion de la lumière par les liquides et par Landsberg et Mandelstam dans des travaux sur les solides. Raman en fut récompensé par le prix Nobel en 1930 [4].

La spectroscopie Raman utilise l'effet Raman pour caractériser la composition chimique et la structure des matériaux. Elle est utilisée dans ce travail comme technique complémentaire de la DRX pour identifier les phases secondaires du composé CZTS et pour observer les modes de vibration des matériaux. Il est basé sur la diffusion Raman (diffusion inélastique) de la lumière monochromatique, généralement d'un laser dans le visible, le proche infrarouge ou le proche ultraviolet.

- **Principe :** Lorsqu'un rayonnement monochromatique est incident sur un échantillon, cette lumière interagit avec l'échantillon. Il peut être réfléchi, absorbé ou dispersé. C'est la diffusion du rayonnement qui se produit donne des informations sur la structure moléculaire. La lumière incidente diffusée a deux possibilités lorsqu'elle interagit avec les molécules du matériau:
 - Si le rayonnement incident est diffusé de manière élastique sans changement de l'énergie dans ce cas, nous parlons de Rayleigh scatter.

- Si une petite partie de la lumière incidente peut interagir avec le matériau. Il absorbe (ou donne) de l'énergie aux incidents de photons, produisant ainsi un rayonnement Stokes (ou anti Stokes). figure 2

La variation d'énergie observée sur le photon nous informe sur les niveaux d'énergie de rotation et de vibration de la molécule concernée. Dans le cadre de la spectrométrie Raman, nous nous intéressons aux énergies de rotation et de vibration, très faibles comparées aux photons incidents.

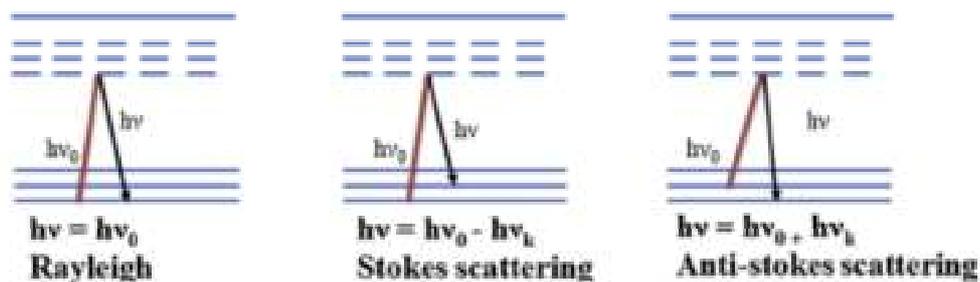


Figure III. 11 Spectroscopie Raman: principe de fonctionnement et l'effet Raman [5]

Les informations du spectre Raman sont multiples:

- La position des rayons fournit des informations sur les espèces chimiques présentes dans l'échantillon.
- La largeur à mi-hauteur des pics fournit des informations sur la structure de l'échantillon.
- L'intensité d'un pic peut être liée à la concentration de l'espèce.
- Le décalage des pics est fonction du stress et / ou de la température.

III.2.3- Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Le microscope électronique à balayage permet de former une image de la surface de l'échantillon en la balayant avec un faisceau d'électrons de haute énergie dans un motif de balayage raster. Le schéma de principe de MEB est présenté à la Figure III.4. C'est un microscope puissant qui utilise des électrons plutôt que lumière pour former une image d'objets tels que des composants métalliques fracturés, des particules et résidus étrangers, des polymères, des composants électroniques en couches minces, des échantillons biologiques et d'innombrables autres. La longueur d'onde plus courte des électrons permet des agrandissements d'image allant jusqu'à 100 000 fois, comparativement à environ 2 000 fois

pour la microscopie optique classique. Un SEM fournit également une plus grande profondeur de champ qu'un microscope optique, permettant ainsi aux objets complexes en trois dimensions de rester nets et bien nets [6].

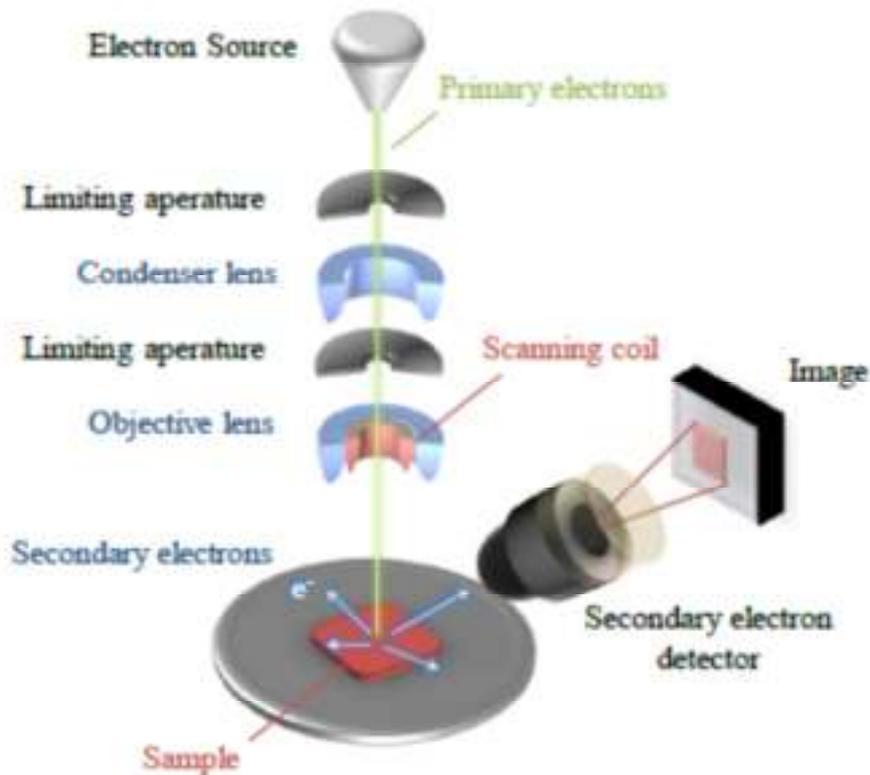


Figure III. 12 Schéma de principe du MEB [7]

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar), les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques 1mm (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Ils doivent éviter de polluer le vide.

Le MEB à pression contrôlée (dit environnemental ou basses pressions) permet l'observation dans un vide allant jusqu'à 30 mbar, rendant ainsi possible l'examen d'échantillons humides ou gras (échantillons biologiques), d'isolants sans métallisation préalable (céramiques, métaux corrodés), voire en présence de liquide [8].

Dans le cadre de ce projet, le microscope électronique à balayage de marque JEOL (JSM-6610LA) au sein de laboratoire de Microscopie électronique et Sciences des Matériaux (LMESM) de l'université U.S.T.O.MB a été utilisé pour analyser nos échantillons.



Figure III. 13 Appareil MEB JEOL (JSM-6610LA) LMESM, USTO-MB.

III.2.4 L'analyse par dispersion de rayons X (EDAX)

L'analyse par un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X générés par l'échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage (MEB). Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, ou apparaissent, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence [8].

III.2.5 Microscopie à force atomique (AFM)

Le principe de fonctionnement du microscope à force atomique est montré à la Fig.14. Une pointe très nette utilisée pour les mesures, fixée au bout d'un cantilever flexible (cantilever), arrive à la surface de l'échantillon. Le scanner déplace le substrat sous la pointe dans les deux sens x et y pour les surfaces de balayage allant de nm² à μm². Les irrégularités de hauteur présentes à la surface de l'échantillon induisent une déviation du cantilever. Cette déviation est contrôlée par un système de détection optique situé dans la tête du microscope. Ce système de détection consiste en un faisceau laser issu d'une diode. Il se reflète sur la face supérieure du cantilever et atteint ensuite une photodiode qui détecte toute variation du faisceau incident, par conséquent, toute déviation du cantilever. Un signal d'asservissement est utilisé pour contrôler le mouvement vertical (le long de l'axe z) du piézoélectrique pendant

le balayage de l'échantillon. Le changement piézoélectrique donne la topographie de la surface de l'échantillon.



Figure III. 14 : Appareil AFM JSPM-5200 (Source. LMESM Oran).

III.2.6 Profilomètre

Les paramètres de notre expérience ont une relation très importante à la variation de l'épaisseur de nos échantillons. Nous avons utilisé pour mesurer l'épaisseur un profilomètre « BRUKER DEKTAK XT », cet appareil fonctionne comme suivant :

La surface de l'échantillon se balaie par un stylet à pointe diamantée très sensible, la variation dans la position verticale de ce stylet traduit les irrégularités de la surface analysée. Cette variation est alors transformée en tension électrique selon un transformateur différentiel. Le résultat de l'analyse est stocké à l'aide d'un convertisseur analytique numérique dans la mémoire de l'appareil. Alors la variation verticale de la position du stylet s'affiche sur l'écran en fonction de la distance qu'il a parcourue sur l'échantillon. Figure III.15

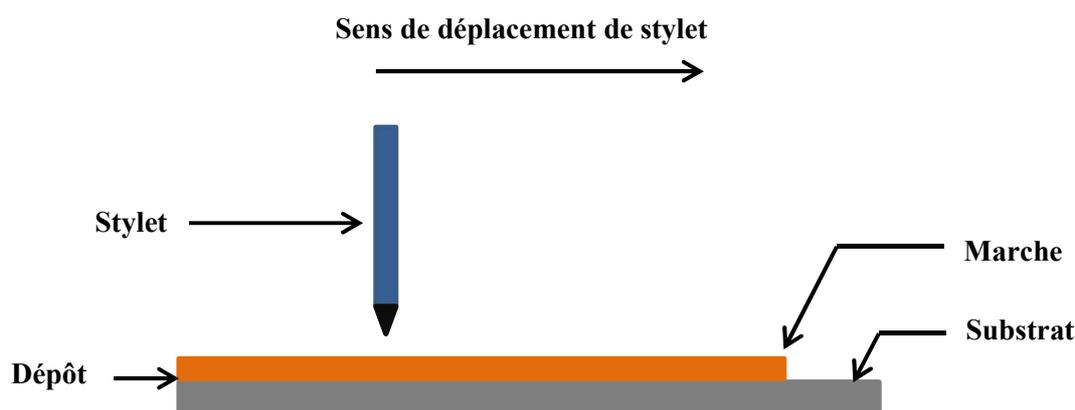


Figure III.15 : Principe de mesure de l'épaisseur par un profilomètre.

III.2.7 Spectrophotométrie UV-Visible :

Les propriétés optiques ont été examinées en utilisant un spectrophotomètre UV-VIS (Perkin Elmer lambda 20) dans la gamme 250-1200 nm. À partir des données de transmittance, divers paramètres ont été extraits tels que: le gap optique, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption ont également été déterminés à partir des données de transmittance en utilisant les expressions suivantes:

- **Le coefficient d'absorption (α):**

Dans la région spectrale de l'absorption de la lumière, le coefficient d'absorption a été déduit de la loi de Beer-Lambert en utilisant l'expression suivante [9]:

$$\alpha = (1 / d) \ln (100 / T (\%)) \quad (\text{III.9})$$

Avec: α est le coefficient d'absorption (cm^{-2}), d est l'épaisseur de la couche (cm) et T représente la transmittance.

- **la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach :**

Dans le domaine de grande absorption tel celui de matériau CZTS, le coefficient d'absorption (α) et l'énergie de de gap sont reliés dans la loi de Tauc selon la formule:

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^n \quad (\text{III.10})$$

Où A est une constante, h est la constante de Planck, ν est la fréquence de la lumière. La valeur de n dépend de la probabilité de transition; il prend les valeurs $1/2$, $3/2$, 2 et 3 pour les transitions directes autorisées, directes interdites, indirectes autorisées et indirectes interdites, respectivement. Si l'extrapolation de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ (énergie photonique) est linéaire, la transition est directement autorisée [10]

Pour caractériser le désordre du matériau on définit un autre paramètre c'est l'énergie d'Urbach qui se relie avec le coefficient d'absorption d'après la loi d'Urbach dans la formule suivante [11]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \quad (\text{III.11})$$

Références

- [1] Z. Seboui, Y. Cuminal, N. Kamoun-Turki, J. Renewable Sustainable Energy 5, 023113 (2013).
- [2] Y. Larbah, M. Adnane, T. Sahraoui, Mater. Sci. Poland 33, 491 (2015).
- [3] Christophe Aronica, Diffraction des rayons X, Techniques et études des structures cristallines, available : <http://culturesciencesphysique.enslyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>.
- [4] Rajinder Singh, C. V. Raman and the Discovery of the Raman Effect, Phys. Perspect, 399–420 (2002).
- [5] Sajid Bashir, Jingbo Liu, Nanocharacterization, Chapter III, book of Advanced Nanomaterials and Their Applications in Renewable Energy.
- [6] M. Sharmin, characterization of boron doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis deposition technique, Master of philosophy in physics, Bangladesh University, (2015).
- [7] M. Hanif Yaacob, Investigation of Metal Oxide Nanostructured Thin Films Based Optical Hydrogen Sensors, PhD thesis, RMIT University, (2012).
- [8] TAMIN Charif, Elaboration et caractérisation des couches minces $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pour application photovoltaïque, mémoire en master, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran USTO-MB. (2016).
- [9] Ahmed Ziti, Effect of copper concentration on physical properties of CZTS thin films deposited by dip-coating technique, Applied Physics A, 125-218 (2019).
- [10] Rajeshmon. V. G, Prospects of sprayed CZTS thin film solar cells from the perspective of material characterization and device performance, these de doctorat, Cochin University of Science and Technology India, (2013).
- [11] L. Herissi, Realization and study of ZnO thin films intended for optoelectronic applications, Journal of New Technology and Materials JNTM, 39-43 (2011).

Dans ce chapitre, deux différentes techniques de dépôt ont été étudiées et le changement de l'épaisseur a été testé pour trouver la condition optimale pour obtenir des films minces CZTS de haute qualité qui sont requis pour une application dans des cellules solaires à couches minces. Les résultats sont présentés avec des discussions dans les paragraphes suivants.

IV.1 Résultats de caractérisations pour les couches CZTS déposés par CBD

IV.1.1 Analyse MEB et EDAX

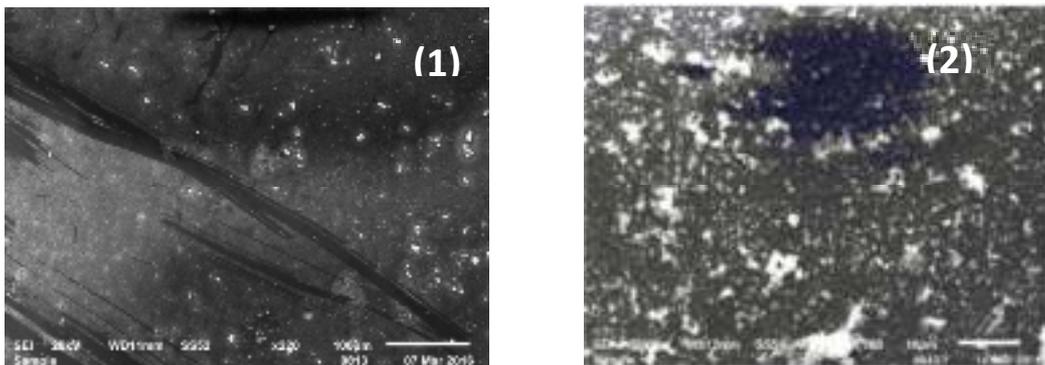


Figure IV.1 image MEB des échantillons CZTS déposés par CBD

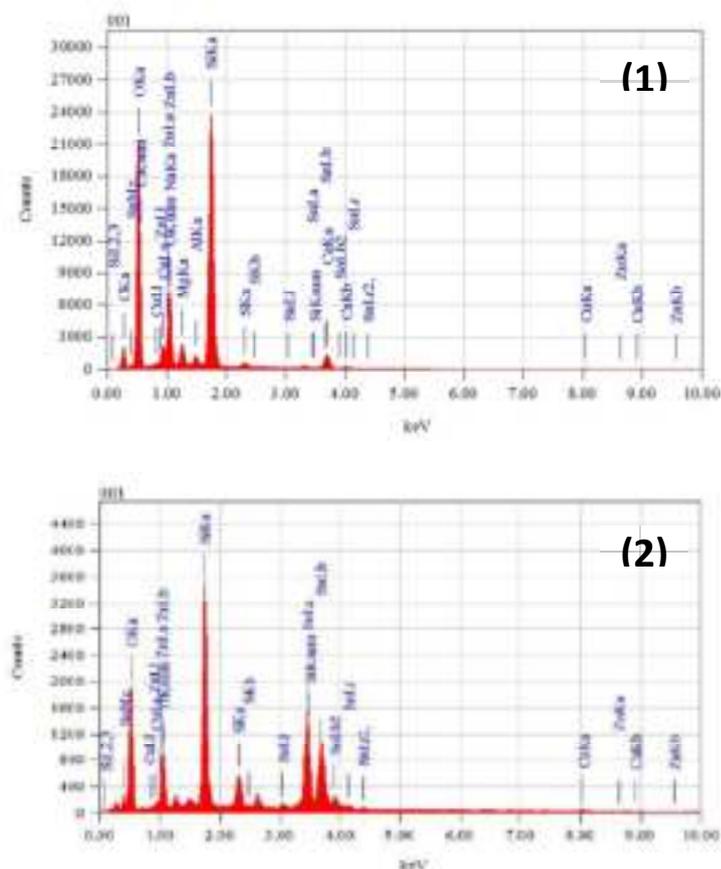


Figure IV.2 spectres EDAX des échantillons CZTS déposés par CBD

| L'échantillon | Composition élémentaire (at. %) | | | |
|---------------|---------------------------------|------|-------|-------|
| | Cu | Zn | Sn | S |
| CZTS (1) | 33.33 | 3.03 | 0 | 63.63 |
| CZTS (2) | 3.49 | 0 | 74.90 | 21.57 |

Tableau IV.1 Composition chimique des échantillons CZTS déposé par CBD

En comparant les deux échantillons déposés par la technique de bain chimique en remarque la présence de trois éléments.

- Pour l'échantillon CZTS (1) en remarque la présence de (Cu, Zn, S) et l'absence de Sn.
- Pour l'échantillon CZTS (2) en remarque la présence de (Cu, Sn, S) et l'absence de Zn.

Après plusieurs expériences par la technique CBD. Nous n'avons pas réussi à déposer les quatre éléments avec une seule étape, il faut déposer ce matériau avec la technique de multicouche (ZnS, CuS, SnS). Cette technique utilise trois bains pour former successivement SnS, ZnS et CuS. Un traitement thermique sous H₂S (sulfuration) après la formation de la couche à 500° pendant 45 min, cela rapporté par T. Raj Rana et al [21].

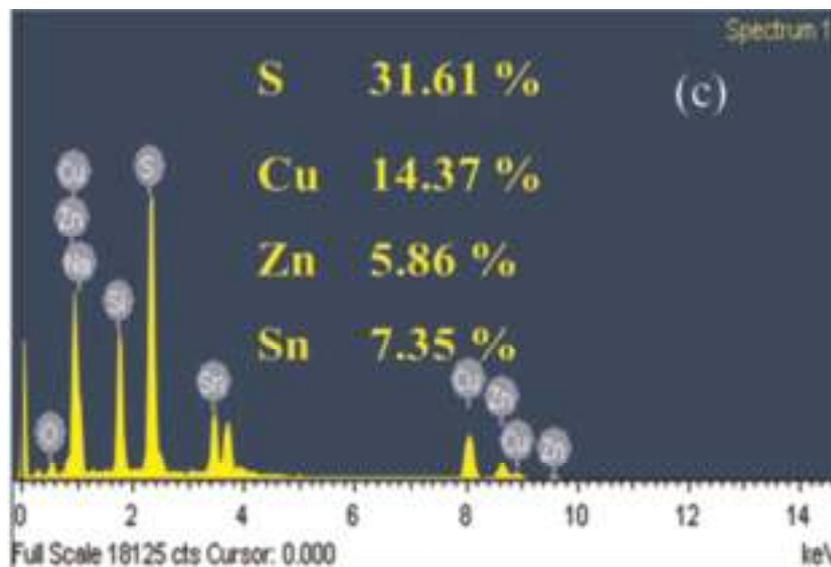


Figure IV.3 Spectres EDX d'un échantillon CZTS déposé par CBD avec des multicouches ZnS/CuS/SnS[21]

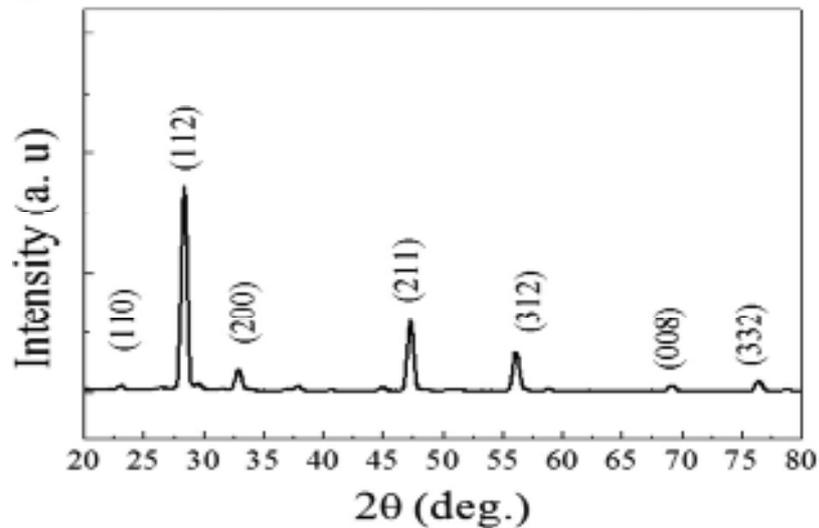


Figure IV.4 Diffractogramme de rayons X d'un échantillon CZTS déposé par CBD avec des multicouches ZnS/CuS/SnS [21]

Le diagramme DRX montre que le film déposé est de type polycristallin avec des pics de diffraction des plans (110), (112), (200) (211), (220), (312), (008) et (322), qui sont caractéristiques de la structure kesterite de CZTS.

Le bain chimique (CBD) est une méthode usuelle pour le dépôt de film de CdS ou ZnS, matériaux servant de couche tampon de type n. Cependant cette méthode est beaucoup moins développée pour la réalisation de film de CZTS car il est difficile de déposer un matériau quaternaire d'une épaisseur de $1\mu\text{m}$ (épaisseur nécessaire pour absorber environ 90% des photons incidents).

IV.2 Résultats de caractérisations pour les couches CZTS déposé par spray pyrolyse :

IV. 2. 1 La diffraction des rayons X (DRX) :

Les diffractogrammes de rayons X des couches minces CZTS préparés, sont représentés sur la figure IV.5, les films synthétisés sont de type polycristallin avec un pic intense situé à la position correspondante à la direction préférentielle (112) qui est caractéristique d'une structure kesterite. Les principaux pics situés aux positions correspondant respectivement aux directions (112), (220) et (312) indiquent une bonne cristallinité des composés [1-2]. L'absence des pics d'impuretés et des phases secondaires montre la formation de couches minces CZTS pures et de bonne qualité et cela est également confirmé par l'analyse Raman. L'orientation préférée (112) a été observée pour tous les films déposés, l'échantillon S1 montre une intensité de pic plus faible en comparaison avec

l'échantillon S2 et la taille de cristallite D dans l'échantillon 2 est double par rapport à l'échantillon 1. Ceci est probablement dû à l'augmentation de l'épaisseur par une croissance rapide des films et cela est relié à l'activation des réactions chimiques des espèces sur la surface à cause de l'augmentation des concentrations des réactifs [3]. Tous les pics de diffraction pour les deux films CZTS correspondent à la structure tétragonal CZTS (carte JCPDS n ° 26-0575). La taille des cristallites est d'environ 11.4 et 6.6 nm pour les échantillons S1 et S2. Les paramètres du réseau et la taille des cristallites D selon la fiche JCPDS des couches minces CZTS sont résumés dans le tableau IV.2. La taille des cristallites est petite en raison de l'absence de traitement à des températures plus élevées et de la sulfuration [4].

| Echantillon | Constante de réseau a (Å) | Constante de réseau c (Å) | Taille de Cristallite D (nm) (JCPDS) |
|-------------|------------------------------|------------------------------|---|
| S1 | 5.43 | 10.85 | 11.40 |
| S2 | 5.43 | 10.85 | 6.60 |

Tableau IV.2 Paramètres du réseau et taille des cristallites des couches minces CZTS.

Pour identifier nos pics nous avons suivi la fiche 04-015-0223 pour l'échantillon S1 et la fiche 04-018-3368 pour la structure tétragonal de CZTS de l'international centre de diffraction DATA :

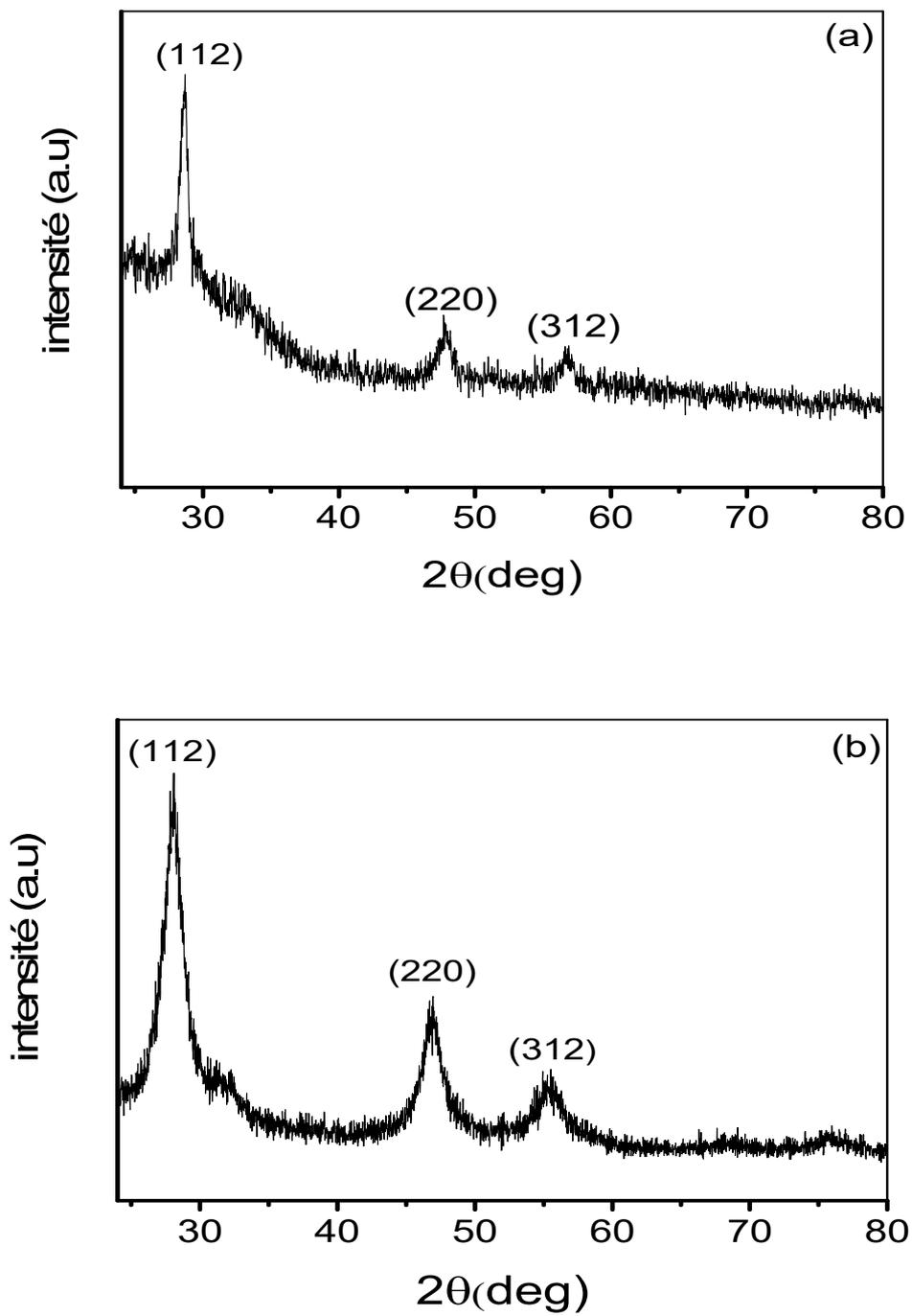


Figure IV. 5 Diffractogrammes de rayons X des échantillons CZTS S1 (a) and S2 (b)

| 2θ (°) | d (Å°) | I | h | k | l |
|----------------|---------------|----------|----------|----------|----------|
| 23.1544 | 3.8381 | 20 | 1 | 1 | 0 |
| 28.4502 | 3.1346 | 999 | 1 | 1 | 2 |
| 32.9763 | 2.7140 | 114m | 2 | 0 | 0 |
| 44.918 | 2.0163 | 20m | 2 | 1 | 3 |
| 47.3103 | 1.9197 | 486m | 2 | 2 | 0 |
| 58.8740 | 1.5673 | 22 | 2 | 2 | 4 |
| 56.1500 | 1.6367 | 276m | 3 | 1 | 2 |
| 69.1708 | 1.3570 | 46m | 4 | 0 | 0 |

Tableau IV.3 : Fiche 04-015-0223 de la structure tétragonale du CZTS (pour S1) de l'international centre de diffraction DATA.

| 2θ (°) | d (Å°) | I | h | k | l |
|----------------|---------------|----------|----------|----------|----------|
| 18.2256 | 4.8635 | 56 | 1 | 0 | 1 |
| 28.4133 | 3.1386 | 999 | 1 | 1 | 2 |
| 32.9040 | 2.7198 | 88m | 2 | 0 | 0 |
| 44.8537 | 2.0190 | 15m | 2 | 1 | 3 |
| 47.2680 | 1.9214 | 371m | 2 | 2 | 0 |
| 56.1160 | 1.6376 | 185m | 1 | 3 | 2 |
| 58.7916 | 1.5693 | 20 | 2 | 2 | 4 |
| 69.0024 | 1.3599 | 28 | 4 | 0 | 0 |

Tableau IV.4 : Fiche 04-018-3368 de la structure tétragonal du CZTS (pour S2) de l'international centre de diffraction DATA

IV.2.1.1 Détermination des paramètres de maille :

La comparaison d'un diffractogramme avec les fiches JCPDS permet de déterminer les paramètres de maille. Dans le cas de CZTS (maille tétragonal), la relation reliant les distances inter-réticulaires des plans (hkl) aux paramètres cristallographiques est la suivante [22] :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)+l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad \text{IV.1}$$

a et c étant les paramètres de maille, d est la distance inter-réticulaire

De cette formule, on peut calculer le paramètre **a** en prenant dans la mesure le plan (220), et le paramètre **c** en prenant dans la mesure le plan (112) comme suivant :

$$hkl= 220 \Rightarrow d_{220} = a/\sqrt{16} \quad (\text{en déduire a}).$$

$$hkl= 112 \Rightarrow d_{112} = a/\sqrt{4 + 4\left(\frac{a^2}{c^2}\right)} \quad (\text{en déduire c}).$$

Les valeurs de **a** et **c** obtenus sont représentés sur le tableau IV.5.

On remarque une déformation de la taille de la maille de CZTS en comparant les paramètres des mailles obtenues expérimentalement avec les valeurs théoriques puisque le rapport entre les paramètres de la maille passe de 1,41 à 1,99.

| | CZTS (théorique) | CZTS (S1) | CZTS (S2) |
|-------|------------------|-----------|-----------|
| a (Å) | 5.43 | 7.67 | 7.68 |
| c (Å) | 10.85 | 10.85 | 10.87 |
| c/a | 1.99 | 1.41 | 1.41 |

Tableau IV.5 paramètres de mailles de CZTS

IV.2.1.2 Détermination des coefficients de texturation

Pour déterminer les coefficients de texturation nous avons utilisé la relation suivante [22] :

$$T_C(hkl) = I(hkl) / \sum I'(hkl) \quad \text{IV.2}$$

$T_C(hkl)$: coefficient de texturation selon le plan (hkl).

$I(hkl)$: l'intensité du pic liée au plan (hkl) (mesurés à partir des données de spectres DRX de nos échantillons)

$\sum I(hkl)$: La somme des intensités des pics les plus intenses y compris l'intensité $I(hkl)$.

Dans le cas de $T_C(200)$ la relation ci-dessus devient :

$$T_C(200) = I(200) / [I(112) + I(220) + I(312)]$$

Les valeurs de T_c pour nos échantillons sont résumées dans le tableau IV.6

| Tc (<i>hkl</i>) | (112) | (220) | (312) |
|-------------------|-------|-------|-------|
| S1 | 0.56 | 0.27 | 0.15 |
| S2 | 0.64 | 0.23 | 0.11 |

Tableau IV.6 les coefficients de texturations de CZTS

IV.2.1.3 : Taille des cristallites et déformation

La taille des grains (D) a été calculée en utilisant la formule de Debye Scherer [4].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad IV.1$$

Ou:

D : est la taille des grains.

λ : longueur d'onde des rayons X.

$\beta = \Delta(2\theta)$: la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction des rayons X.

K : facteur de forme des cristallites, une bonne approximation est de 0,9.

Les distances sont exprimées en (Å) et les angles en radian.

La déformation du réseau a été calculée à partir de la formule de déformation, la contrainte " ε " est linéairement proportionnelle à la déformation comme le montre l'équation [5] :

$$\sigma = C \times \varepsilon \quad IV.2$$

Chaque composante de la déformation homogène ε_{ij} est liée à la composante σ_{ij} par la relation linéaire (équation IV.2). Étant donné que les valeurs de ces constantes ne sont pas toujours disponibles dans la littérature (C_i off CZTS).

La contrainte moyenne a été calculée en utilisant l'expression suivante [5] :

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4} \quad IV.3$$

Les valeurs calculées de la déformation (ε), de la taille des cristallites (D) et de la FWHM sont reprises dans le tableau III.5.

| Echantillon | FWHM (rd) | L'épaisseur (nm) | Taille des grains (nm) | Déformations ε (10^{-4}) |
|-------------|--------------|---------------------|---------------------------|---|
| S1 | 0.0101 | 372 | 15.8 | 22 |
| S2 | 0.0223 | 930 | 6.8 | 50 |

Tableau IV.5 Détermination des tailles des grains et des déformations pour nos échantillons.

Nous pouvons observer clairement la corrélation entre la taille des grains et la déformation du réseau, l'augmentation de la dernière conduit à une diminution de la taille des cristallites, nous pouvons conclure que la taille des cristallites est contrôlée par la présence d'une déformation dans le réseau du film.

La figure IV.6 montre le pic préférentiel des diffractogrammes de DRX décalé du film mince CZTS en fonction de l'épaisseur et du décalage de la position de pic en raison de la déformation du réseau. On voit bien évidemment le décalage du pic préférentiel vers les angles inférieurs, ce décalage est dû à la variation à travers la distance d qui a décalé la position des pics.

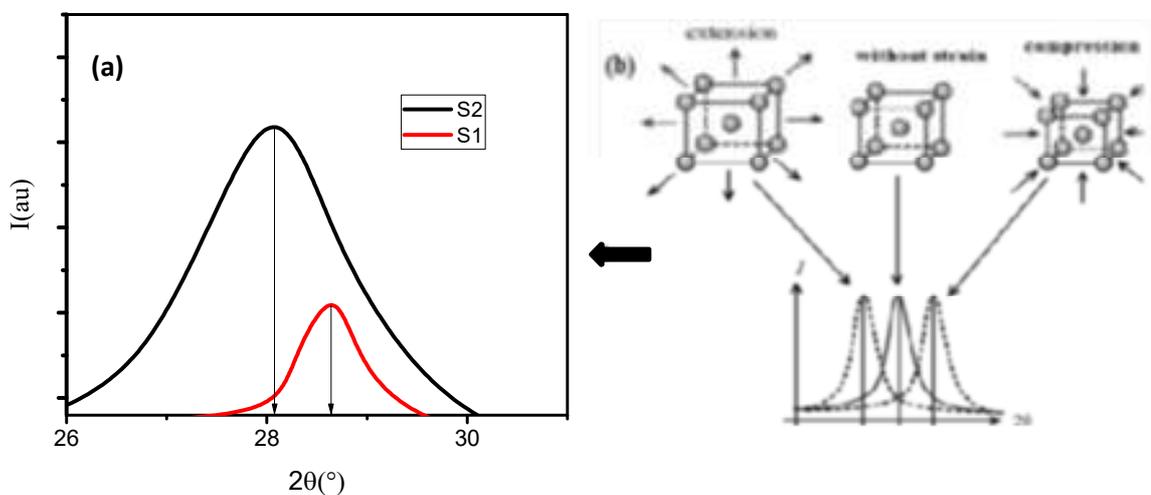


Figure IV.6 (a) : Décalage du pic préférentiel DRX de nos échantillons CZTS.
(b) : Décalage du pic

IV. 2. 2 La spectroscopie Raman

Le composé CZTS cristallise dans la structure de type kiesérite, groupe d'espace I4. Pour ce groupe d'espace, nous avons 8 atomes dans la maille élémentaire, Le CZTS devrait avoir 24 modes de vibration normaux. La représentation irréductible des modes de vibration normaux à son centre Γ dans la zone Brillouin est donné par:

$$\Gamma = 3A + 7B + 7E$$

Parmi ceux-ci, $3A + 6B + 6E$ sont des modes actifs Raman et $B + E$ sont des modes acoustiques, ce qui conduit à leur séparation LO (longitudinaux) et TO (optiques transverses). Les modes E sont également à double dégénération. L'intensité d'un mode Raman dépend des polarisations de la lumière incidente et diffusée et les éléments tenseurs Raman pour le plan cristallin sur lequel les mesures sont effectuées. Il est également possible de distinguer les modes de symétrie B et E en effectuant des mesures de rétrodiffusion sur le plan cristallin (112) comme cela a été récemment montré pour la kestérite étroitement liés à $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [12].

| Déplacement Raman (cm^{-1}) | Mode | Déplacement Raman (cm^{-1}) | Mode |
|--|------|--|------|
| 67.8 | E | 287.1 | A |
| 81.5 | B | 302.1 | A |
| 96.9 | E/B | 315.9 | E |
| 139.8 | E | 331.5 | B |
| 150.7 | E | 337.5 | A |
| 164.1 | B | 347.3 | E |
| 255.1 | B/E | 353.3 | B |
| 262.7 | B | 366.6 | E |
| 271.1 | E | 374.4 | B |

Tableau IV.6 Déplacement et mode de vibration des principaux pics Raman de CZTS [13].

La Figure IV.7, représente les spectres Raman des couches CZTS obtenus. Le spectre Raman a été identifié avec le changement de concentrations, un seul pic intense correspondant au mode A de la phase Kieserite CZTS a été observé à 329 cm^{-1} et à 333 cm^{-1} pour l'échantillon S1 et l'échantillon S2 respectivement, les mêmes valeurs rapportées pour le CZTS par L. Sun et al.[6] et B. Flynn [7] par rapport aux autres auteurs, le pic dominant est d'environ 338 cm^{-1} [8]. Le mode A provient de la vibration d'anions (S) entourés par les atomes voisins immobiles. Ce mode devrait correspondre au pic dominant dans les spectres

Raman du CZTS [14-15]. Le déplacement vers la direction du faible nombre d'ondes peut être dû à l'existence d'une contrainte de compression interne dans des couches minces CZTS produite sans recuit sous atmosphère de soufre [9]. Comme les résultats obtenus au DRX, Les résultats de Raman montrent qu'il n'y a pas de pics supplémentaires d'autres phases présentés dans différentes études [10-11].

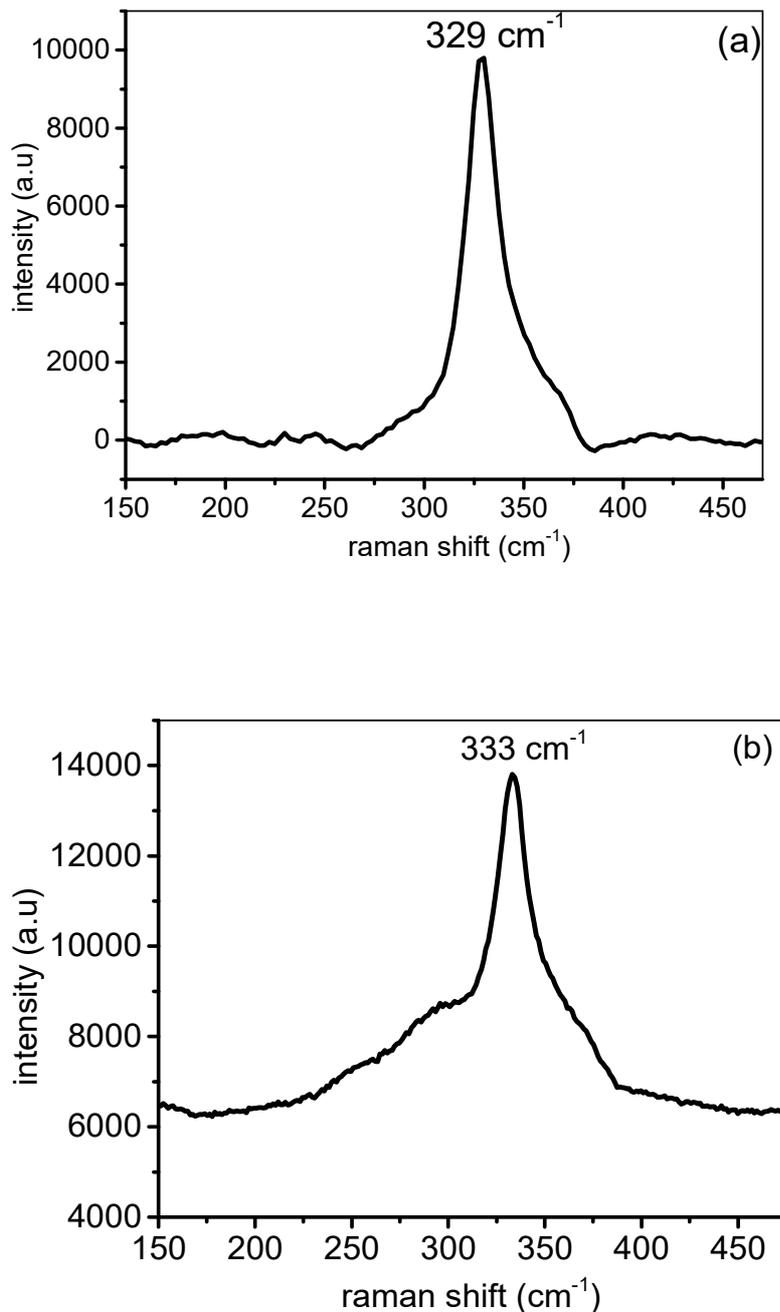


Figure IV.7 Spectres Raman des échantillons: (a) S1 et (b) S2

Le travail rapporté par Z.Seboui et al [23] montre clairement l'influence de recuit sur les couches minces CZTS déposés par spray pyrolyse. La figure IV.8 montre les spectres Raman pour les films minces CZTS non recuits et recuits. Les films non recuits montrent un pic à 332 cm^{-1} , donc ce pic apparaît décalé vers des énergies inférieures par rapport aux valeurs (338 cm^{-1}) des pics pour les films recuits sous atmosphère d'azote à 450 , 500 et 550°C pendant 60 min , ils ont trouvé que le passage à des énergies plus faibles du pic CZTS peut être attribué à l'existence d'une contrainte interne dans le film CZTS sans traitement thermique [23]

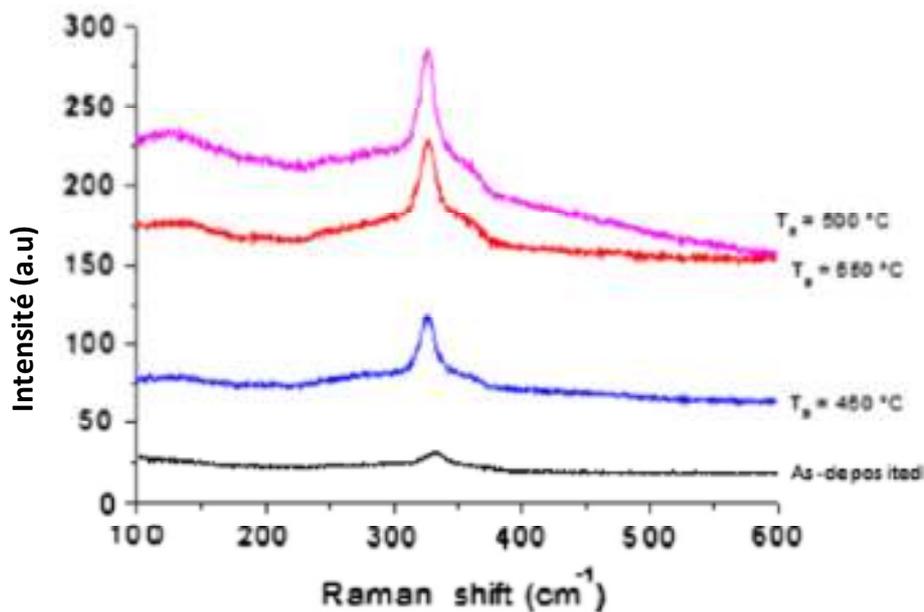


Figure IV.8 Spectres Raman d'un film non recuit et des films minces CZTS recuits à diverses températures pendant 1 h [23]

Nous remarquons que le décalage de Raman et XRD a la même tendance, car lorsque les concentrations augmentent le décalage de Raman vers le nombre de longueurs d'onde inférieur et le décalage XRD vers l'angle inférieur a également été observé.

Nous pouvons dire que la position des pics XRD et Raman est contrôlée par la présence de déformation dans le réseau du film.

IV. 2. 3. Compositions chimiques

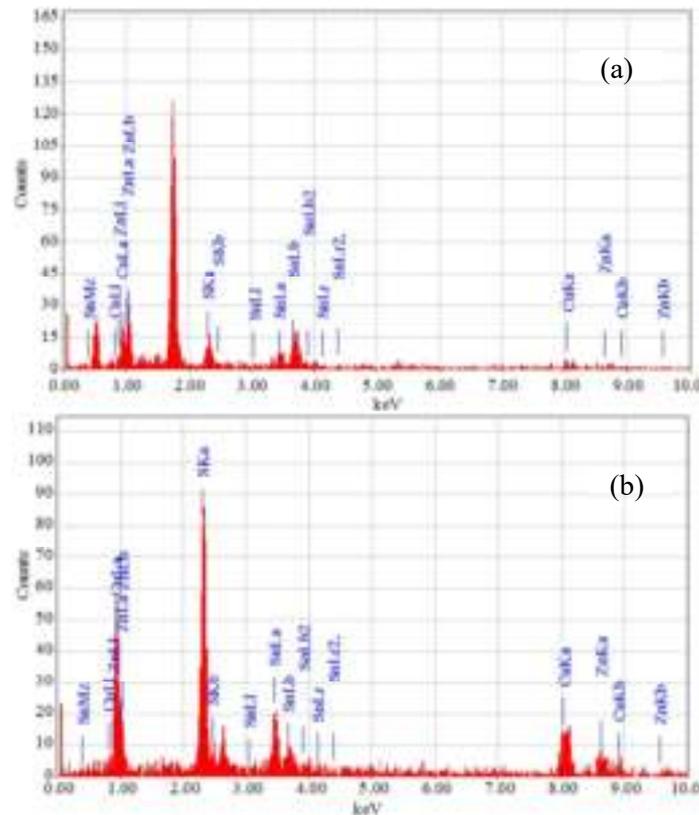


Figure IV.9 Spectre EDAX des échantillons: (a) S1 et (b) S2

L'analyse élémentaire des couches minces CZTS obtenus est réalisée par la technique d'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDAX). Le spectre EDAX des couches CZTS avec différentes concentrations sont montrés sur la figure IV. 9, où des pics de cuivre, de zinc, d'étain et de soufre sont clairement observés, qui indique la présence des quatre composés pour les deux échantillons, ainsi que les pics dus au silicium et à l'oxygène provenant du substrat. Le pourcentage atomique des échantillons est présenté dans le tableau 6, théoriquement, la composition stœchiométrique attendue du CZTS (en termes de% at.) est Cu: Zn: Sn: S égale à 25,00: 12,50: 12,50: 50,00 [16]. Nous avons observé une différence concernant la stœchiométrie de l'échantillon S1, il présente la grande déviation stœchiométrique $\text{Cu}_{3,49}\text{Sn}_{3,09}\text{Zn}_1\text{S}_{5,37}$ quand on considère que le zinc en est un. Mais le second a le meilleur écart de stœchiométrie $\text{Cu}_{2,55}\text{Sn}_1\text{Zn}_{1,35}\text{S}_{4,39}$ lorsque nous choisissons l'étain en est un.

| L'échantillon | Composition élémentaire (at. %) | | | |
|----------------|---------------------------------|-------|-------|-------|
| | Cu | Zn | Sn | S |
| S ₁ | 26.92 | 7.72 | 23.86 | 41.49 |
| S ₂ | 27.46 | 14.52 | 10.77 | 47.25 |

Tableau IV. 7 Compositions chimiques de différentes couches minces CZTS.

IV. 2. 4 Analyses MEB et AFM :

La figure IV.10, montre les images MEB des couches minces CZTS préparées avec différents concentrations. On peut voir des grains uniformément répartis et couvrant la surface du substrat. Dans l'échantillon S2, la structure des grains est plus dense que dans l'échantillon S1; cela indique que la croissance des grains est améliorée en raison de l'augmentation de l'épaisseur. La morphologie montre que la taille des grains de CZTS de l'échantillon S1 est plus petite que celle de l'échantillon S2 qui est cohérent avec le résultat de DRX.

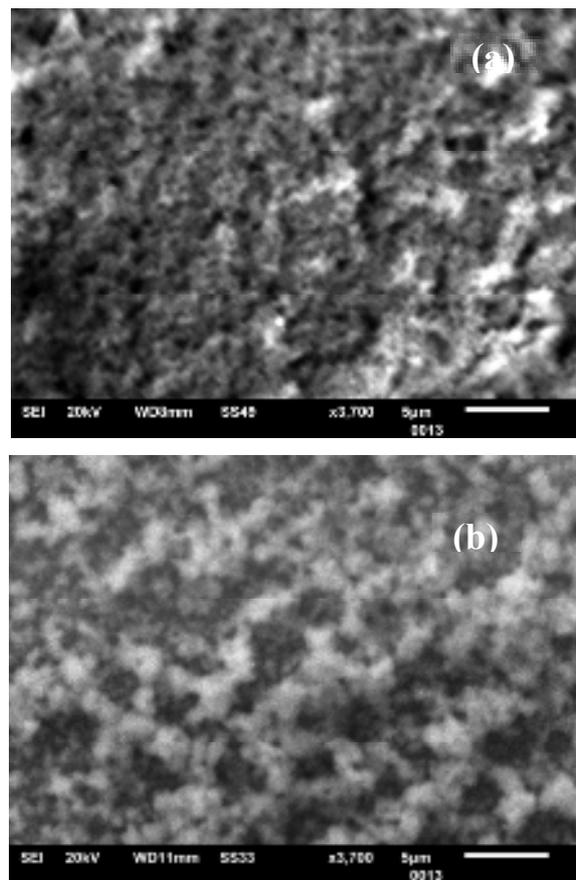


Figure IV.10 Micrographie MEB des échantillons: (a) S1 et (b) S2

Les images AFM correspondantes de couches minces CZTS sont représentées sur la figure IV.11, les fluctuations de hauteur de surface sont détectées par balayage linéaire par le système AFM, la fluctuation moyenne de la hauteur de surface des échantillons S1 et S2 est d'environ 200 et 127 nm respectivement, la rugosité quadratique moyenne (Rms) des échantillons S1 et S2 est respectivement de 30 et 13 nm. De plus, les couches minces CZTS semblent lisses et sont formés de sphères densément compactées et uniformes.

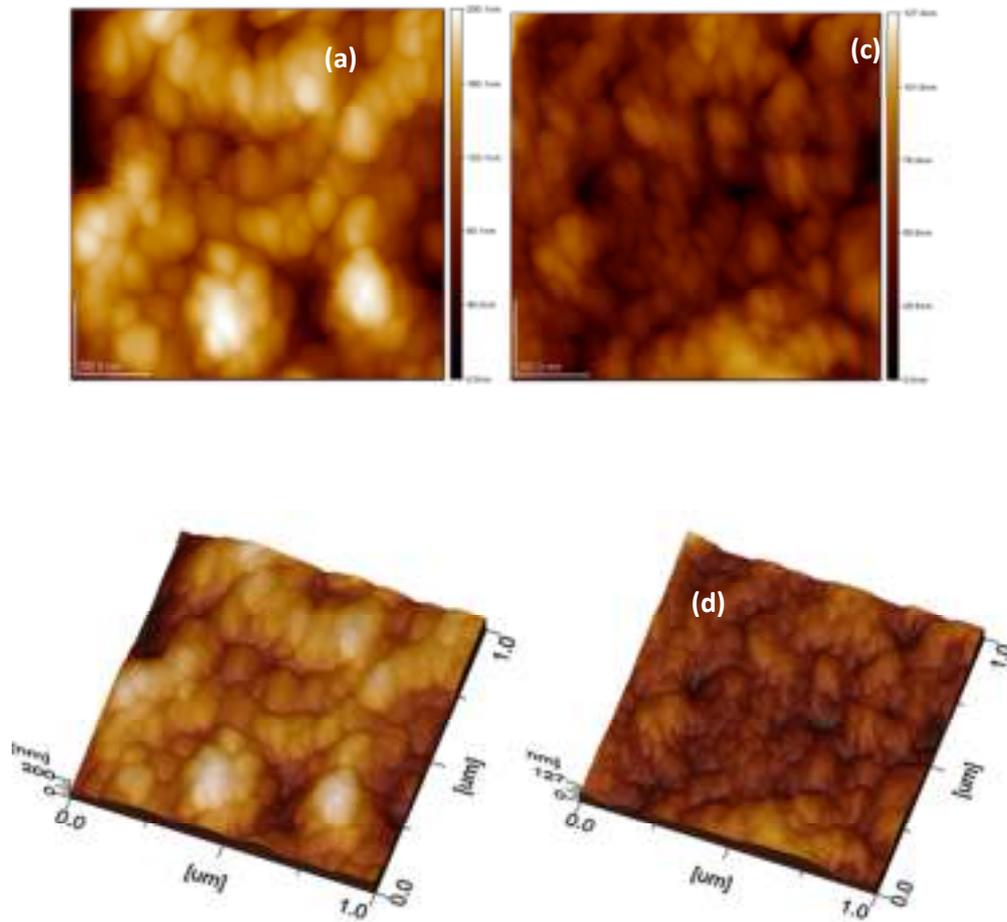


Figure IV. 11 Les images AFM des échantillons: topographiques 2D et 3D de l'échantillon S1 (a, b); topographique 2D et 3D de l'échantillon S2 (c, d)

IV. 2. 5. Propriétés optiques

IV.2. 5.1 Transmission et absorption optique :

Comme on le sait, le composé CZTS est un matériau absorbant, il est donc important de mesurer la quantité de sa lumière absorbée à une longueur d'onde donnée. Les spectres optiques des films synthétisés ont été obtenus par les mesures de transmission et d'absorption comme le montre la figure IV.12. Les couches minces CZTS déposées par pyrolyse ont une faible transmission dans la partie visible des longueurs d'onde autour de 35% et 12% pour les

échantillons S1 et S2 respectivement (Fig. 12a). Les coefficients d'absorption calculés à partir des données de transmission sont d'environ $5,10^4 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 12b). On peut remarquer que la valeur des coefficients d'absorption augmente avec l'augmentation des concentrations et aussi avec l'augmentation de l'épaisseur.

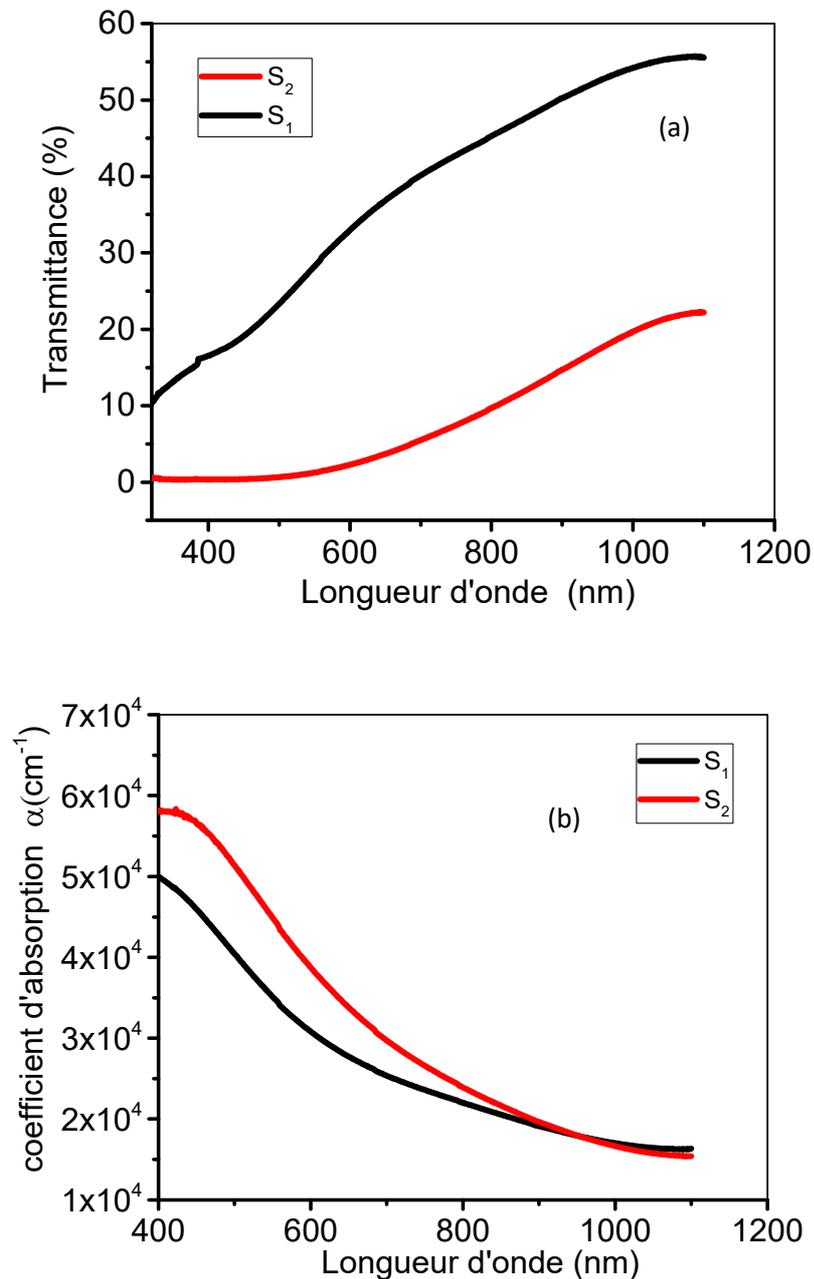


Figure IV.12 : (a) transmission; (b) Coefficient d'absorption des couches minces CZTS synthétisées avec différentes épaisseurs

IV. 2. 5. 2. Détermination de la largeur de bande interdite

Afin d'obtenir la bande interdite optique des couches minces CZTS élaborées, leur variation spectrale de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv est tracée pour calculer l'énergie de gap E_g . La partie linéaire du spectre est extrapolée à zéro comme le montre la (Figure IV. 13); nous avons constaté que l'énergie de gap diminue de 1,72 à 1,68 eV avec des concentrations croissantes, ce qui est en bon accord avec les valeurs de l'énergie de gap de CZTS rapportées par d'autres auteurs [17]. Les valeurs de l'énergie de gap observées sont à peine supérieures à la valeur expérimentale et théorique rapportée des films minces CZTS (1,45 à 1,6 eV) [18-19]. La valeur élevée de la largeur de bande interdite pour les films minces déposés peut être attribué au précurseur de composé organique résiduel et à la faible taille des grains [20]. Cependant, les valeurs de bande interdite de nos échantillons sont favorables aux cellules solaires CZTS.

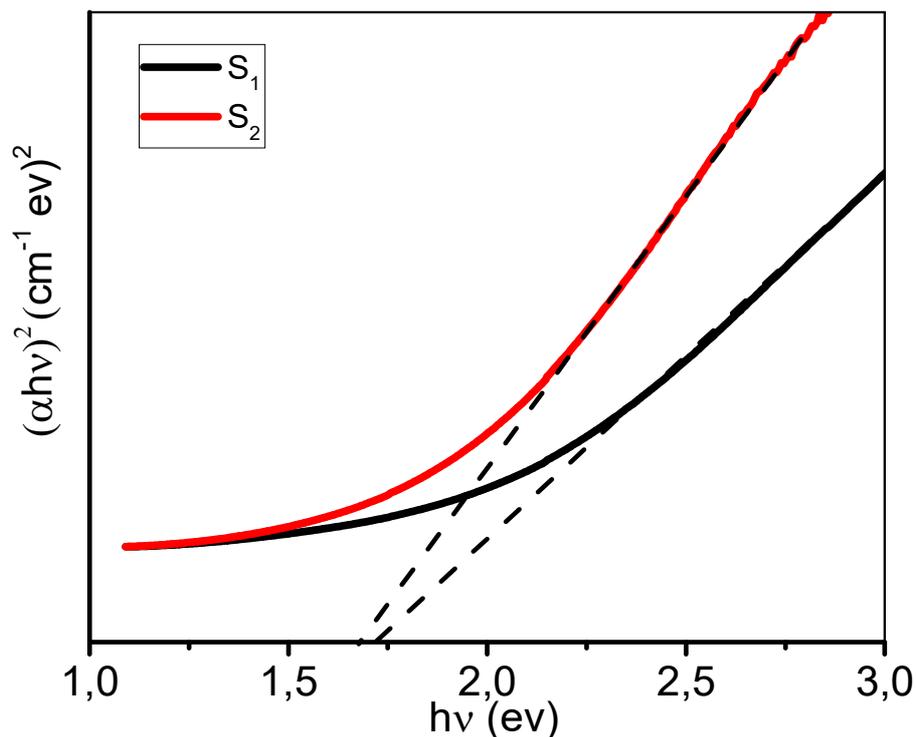


Figure IV.13 Spectres d'extrapolation d' E_g des couches minces CZTS synthétisées avec différentes concentrations

IV.2.5. 3 Détermination de l'énergie d'Urbach :

Le désordre dans le réseau de couche est décrit par la largeur de la queue de bande qui est appelée l'énergie de queue d'Urbach (E_{00}) qui est exprimée par la loi d'Urbach. (E_{00}) peut être estimée à partir de la pente inverse du tracé linéaire de $\ln(\alpha)$ en fonction de l'énergie des photons (figure IV.14). Les valeurs de E_{00} sont résumées dans le tableau IV.8. Nous pouvons voir que la variation entre l'énergie de gap et le désordre est fait de manière inverse et ici nous pouvons dire que le désordre dans le réseau de couches affecte fortement l'énergie de bande interdite optique.

Dans nos couches, on remarque une augmentation de désordre avec une augmentation de la concentration et cela est dû à l'augmentation de la vitesse de la croissance.

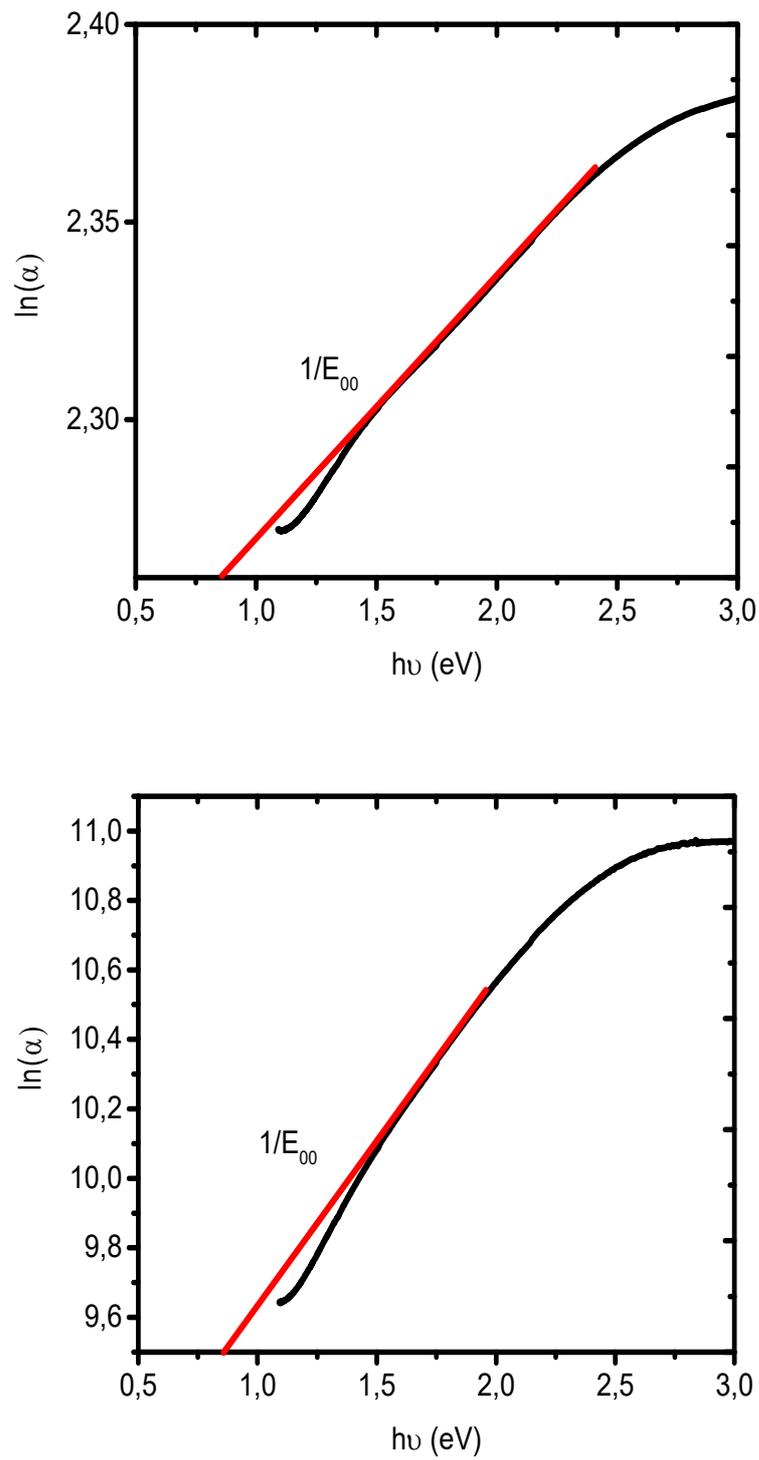


Figure IV.14 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ pour les échantillons S1 et S2 de CZTS

| échantillon | α (10^{-4}cm^{-1}) | E_g (eV) | $1/E_{00}$ (eV) |
|-------------|--------------------------------------|------------|-----------------|
| S1 | 5.0 | 1.72 | 0.11 |
| S2 | 5.8 | 1.68 | 0.12 |

Tableau IV.8 : Détermination de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach pour les échantillons S1 et S2 de CZTS

IV.3 Résumé des résultats :

| | CZTS (S1) | CZTS (S2) | |
|--------------------------------|--|--------------------|-------------------|
| Conditions expérimental | [Cu]/ [Zn] + [Sn] | 1 | 1.11 |
| | [S] / [Cu] | 8 | 6 |
| | Solvant | Ethanol | Ethanol |
| | Température (°) | 300 | 300 |
| | Temps (min) | 20 | 20 |
| | Distance buse-substrat (cm) | 40 | 40 |
| Propriétés | L'épaisseur (nm) | 372 | 930 |
| | Structure cristalline | Tétragonal | Tétragonal |
| | Phase | kesterit | kesterit |
| | paramètres de mailles (Å°) | a=7.67 c= 10.85 | a=7.68 c=10.87 |
| | Coefficient de texturation | | |
| | taille des grains (nm) | 15.8 | 6.8 |
| | Déformations ε (10^{-4}) | 22 | 50 |
| | la rugosité quadratique moyenne (Rms) | 30 | 13 |
| | Coefficient d'absorption α (cm^{-1}) | $5 \cdot 10^4$ | $5.8 \cdot 10^4$ |
| | Energie du gap E_g (eV) | 1.72 | 1.68 |
| | Energie d'Urbach (eV) | 0.11 | 0.12 |

Références

- [1] Z. Seboui, A. Gassoumi, Y. Cuminal, N. Kamoun-Turki, *Superlatt. Microstr.* **75**, 586-592 (2014).
- [2] U. Chalapathi, S. Uthanna, V.S. Raja, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells***132**, 476 (2015).
- [3] Les facteurs qui influencent la vitesse de réaction, [en ligne] available : <http://www.alloprof.qc.ca/BV/pages/c1028.aspx#a2>
- [4] KasimUthmanIsah, JibrinAlhajiYabagi, UmaruAhmadu, Mohammed IsahKimpa, MartialeGaetanZebaze Kana and Anthony AghagbudutemaOberafo, Effect of different copper precursor layer thickness on properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films prepared by sulfurization of thermally deposited stacked metallic layers, *IOSR Journal of Applied Physics*, 14-19, (2013).
- [5] Boutebakh Fatima Zohra, Realization and electrical characterization of thin film heterojunction for photovoltaic application, thèse de doctorat, University Frères Mentouri Constantine 1. (2018)
- [6] L. Sun, J. He, H. Kong, F. Yue, P. Yang, J. Chu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95, 2907 (2011).
- [7] B. Flynn, W. Wang, C.H. Chang, and G.S. Herman, *Phys. Status Solidi A* 209, 2186 (2012)
- [8] A.G. Kannana, T.E. Manjulavallia, J. Chandrasekaran, *Procedia Eng.* 141, 15 (2016)
- [9] H. Yoo, J.H. Kim, *Sol Energy Mater. Sol. Cells* 95, 239 (2011).
- [10] S. Thiruvenkadam, D. Jovina, A. Leo Rajesh, *Sol. Energy* 106, 166 (2014).
- [11] M.E. Rodriguez, M. Placidi, O.V. Galán, V.I. Roca, X. Fontané, A. Fairbrother, D. Sylla, E. Saucedo, A.P. Rodríguez, *Thin Solid Films* 535, 67 (2013).
- [12] Guc, M. et al. Polarized Raman scattering study of kesterite type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals. *Sci. Rep.* 6, 19414; doi: 10.1038/srep19414 (2016).
- [13] Taoufik SLIMANI TLEMCANI, Etude expérimentale de films minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ élaborés par électrodéposition et spray ultrasonique: Application à la conversion photovoltaïque. Thèse de doctorat, UNIVERSITE MOHAMMED V FACULTE DES SCIENCES Rabat. (2016)
- [14] A. Ali, et al, Effect of tin concentration on the structural, optical and thermoelectric properties of CZTS thin films grown by chemical solution method, *Ceramics International* 45, 22513–22516, (2019).

- [15] L. Chen et al, Composition dependence of the structure and optical properties of $\text{Cu}_2\text{MnxZn}_{1-x}\text{SnS}_4$ thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 627, 388–392, (2015).
- [16] A Kannan, T E Manjulavalli, J Chandrasekaran, Influence of solvent on the properties of CZTS nanoparticles, *Procedia Engineering* 141, 15 – 22 (2016).
- [17] ZeinebSeboui, YvanCuminal, and NajouaKamoun-Turki, Physical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by spray pyrolysis Technique, *J. Renewable Sustainable Energy* 5, 023113 (2013).
- [18] M. Valdes, G. Santoro, M. Vazquez, Spray deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 585, 776–782(2014).
- [19] Jiang Zhi, Wang Shurong, Li Zhishan, Yang Min, Liu Sijia, Lu Yilei, Zhao Qichen, HaoRuiting, Effects of temperature-time profile on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films and cells based on sulfur-contained precursors, *Materials Science in Semiconductor Processing* 57, 239–243 (2017).
- [20] A.Elkissani, A. Ammar, L. Nkhaili, K. El assali, A. Outzourhit, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ THIN FILM SOLAR CELLS PRODUCED VIA SOL GEL WITHOUT SULFURIZATION AND OPTIMIZATION THE ANNEALING TEMPERATURE, 31st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (2016)
- [21] Tanka Raj Rana, N.M. Shinde, JunHo Kim, Novel chemical route for chemical bath deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films with stacked precursor thin films, *Materials Letters* 162, 40–43 (2016).
- [22] Y. Larbah, Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS, mémoire de magister, université des Sciences et de la Technologie d’Oran Mohamed BOUDIAF. (2011).
- [23] Zeineb Seboui, Abdelaziz Gassoumi, Yvan Cuminal, Najoua Kamoun-Turki, Effect of annealing process on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *Superlattices and Microstructures* 75 586–592 (2014).

Conclusion générale

Pour relever le défi de la technologie des cellules solaires utilisant des matériaux non toxiques et abondants en terre avec une meilleure possibilité de production d'électricité à un coût réduit, la couche mince $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) est proposée comme l'un des meilleurs absorbeurs photovoltaïques potentiels en raison de leurs propriétés optiques idéales. Les films minces CZTS ont été préparés par plusieurs techniques expérimentales. Parmi ces méthodes, la technique de spray pyrolyse est une méthode rentable par laquelle des films minces polycristallins uniformes peuvent être déposés sur une grande surface.

Dans notre travail, l'étude expérimentale a consisté sur l'élaboration et caractérisation des couches CZTS par voie chimique en utilisant les techniques CBD et spray pyrolyse.

Nous avons élaborés des couches CZTS par CBD à partir de deux différentes sources de précurseurs dans des solvants différents, les couches obtenus CZTS (1) et CZTS (2) :

- L'analyse élémentaire EDAX à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) a révélé : la présence de (Cu, Zn, S) et l'absence de Sn dans l'échantillon CZTS (1) et la présence de (Cu, Sn, S) et l'absence de Zn dans l'échantillon CZTS (2).

Nous avons élaborés des couches minces CZTS par spray pyrolyse à partir de deux différentes solutions, les couches obtenus S1 et S2 :

- La diffraction des rayons X (DRX) a montrés que tous les couches CZTS élaborées sont de type polycristallin d'orientation cristallographique (112) qui est caractéristique d'une structure kieselite. La taille des cristallites augmente avec l'augmentation des concentrations des réactifs (11.4 et 6.6 nm pour les échantillons S1 et S2).
- la spectroscopie Raman a montré un seul pic intense correspondant au mode A de la phase Kesterite CZTS, ce pic a été observé à 329 cm^{-1} et à 333 cm^{-1} pour l'échantillon S1 et l'échantillon S2 respectivement.
- L'analyse EDAX a montré une grande déviation stœchiométrique dans l'échantillon S1 par rapport à l'échantillon S2 qui présente le meilleur écart de stœchiométrie.
- Les analyses MEB et AFM sont présentés un aspect des grains uniformément répartis et couvrant la surface. la rugosité quadratique moyenne (Rms) des échantillons S1 et S2 mesurés à l'aide de AFM est respectivement de 30 et 13 nm.

- L'analyse optique présente :
 - Un coefficient d'absorption d'environ $5,10^4 \text{ cm}^{-1}$ avec une augmentation en fonction de l'augmentation de l'épaisseur.
 - Une énergie de gap diminue de 1,72 à 1,68 eV avec des concentrations croissantes.
 - Le désordre dans le réseau de couche est de 0.11 à 0.12, une augmentation de désordre avec une augmentation de la concentration.

En conclusion, nous avons réussi à préparer $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ par spray pyrolyse, avec des propriétés optiques rendent ce matériau adapté aux cellules solaires à base de CZTS.

Liste des publications et communications

Publication:

- Effect of Increasing Concentrations on Sprayed Cu₂ZnSnS₄ Thin Films, **N. Sebaa**, M. Adnane, A. Djelloul, A. Abderrahmane, T. Sahraoui, JOURNAL OF NANO- AND ELECTRONIC PHYSICS, Vol. **11** No 5, 05009(5pp) (2019).

Communications:

- 1- The structural properties of CZTS thin films for photovoltaic application, **N. Sebaa**, M. Adnane, the 1st international symposium environment & sustainable development. Relizane, Algeria (2020).
- 2- Optical properties of sprayed Cu₂ZnSnS₄ thin films with different thickness, **N. Sebaa**, M. Adnane, XIII^{èmes} journées Maghrébines des sciences des Matériaux JMSM'2020.Oran, Algeria (2020).
- 3- Adjusting the stoichiometry of CZTS layers by increasing of ratio Cu/Sn, **N. Sebaa**, M. Adnane, Workshop on Materials and Concepts for Solar Photovoltaic Cells, WMCPV'20, alger (2020)

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure I.1 les grandes villes du monde avant / après le confinement au mois de mars 2020... | 4 |
| Figure I.2 la diminution des niveaux de la pollution en chine (NASA)..... | 5 |
| Figure I.3 Consommation mondiale d'énergie par carburant jusqu'en 2020..... | 6 |
| Figure I. 4 Emissions de dioxyde de carbone (CO ₂) par région..... | 7 |
| Figure I.5 Principe de la cellule solaire de type jonction p-n..... | 9 |
| Figure I.6 cellules solaires de la première génération : (a) Monocristallin ; (b) Polycristallin..... | 10 |
| Figure I.7 Abondance des éléments chimiques dans la croûte terrestre..... | 13 |
| Figure I.8 La formation de composés stœchiométriques I ₂ -II -IV-VI ₄ peut être obtenue par un remplacement séquentiel des cations..... | 14 |
| Figure I.9: Architecture standard des appareils d'une cellule solaire CZTS..... | 16 |
| Figure I.10 Coupe SEM d'une cellule solaire CZTS | 16 |
| Figure I.11: Efficacité de conversion des meilleures cellules solaires de recherche (<i>NREL</i>).18 | |
| Figure II.1 Evolution de l'efficacité de conversion des cellules solaires à couches minces utilisant le CZTS comme une couche absorbante..... | 24 |
| Figure II.2 Evolution du nombre de publications par an pour le CZTS jusqu'en septembre 2018..... | 24 |
| Figure II .3 Représentations schématiques des structures kesterite (a) et stannite (b)..... | 25 |
| Figure II.4 Diagramme de composition ternaire montrant la position du CZTSSe stœchiométrique..... | 27 |
| Figure II.5 Diagramme des phases ternaires adapté de la référence [20], montrant les phases secondaires attendues à 400 ° C..... | 27 |
| Figure II.6 Diagramme de phase ternaire définissant les étiquettes de composition utilisées tout au long de ce texte..... | 28 |
| Figure II.7 Diffractogrammes DRX simulés pour les phases kieserite CZTS, CTS et ZnS...30 | |
| Figure II.8 Spectre Raman typique d'une poudre mono grain Cu ₂ ZnSnS ₄ | 31 |
| Figure II.9 Structure de bande électronique de la structure kesterite de Cu ₂ ZnSnS ₄ prédite par Persson | 33 |
| Figure.II.10 Niveau d'ionisation de différents défauts dans le CZTS..... | 36 |
| Figure II.11 schéma de différents paramètres de spray pyrolyse..... | 43 |

| | |
|---|----|
| Figure II.12 Schéma de principe de la méthode de spray pyrolyse..... | 43 |
| Figure III.1 Bain à ultrason utilisé au laboratoire LMESM (USTO)..... | 47 |
| Figure III.2 : Technique expérimentale CBD au sein de LMESM..... | 48 |
| Figure III.3 Les différentes solutions préparées à partir des précurseurs..... | 49 |
| Figure III.4 : Procédure du dépôt de CZTS (1) par bain chimique..... | 50 |
| Figure III.5 : Procédure du dépôt de CZTS (2) par bain chimique | 51 |
| Figure III. 6. Schéma expérimental de spray pyrolyse..... | 52 |
| Figure III. 7 Les différentes solutions préparées à partir des précurseurs..... | 53 |
| Figure III. 8 : Echantillons de CZTS sur verre réalisés à LMESM..... | 54 |
| Figure. III.9 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg..... | 55 |
| Figure III. 10. Le diffractomètre à haute résolution (Panalytical) DY 1352)..... | 56 |
| Figure III. 11 Spectroscopie Raman: principe de fonctionnement et l'effet Raman..... | 57 |
| Figure III. 12 Schéma de principe du MEB..... | 58 |
| Figure III. 13 Appareil MEB JEOL (JSM-6610LA) LMESM, USTO-MB..... | 59 |
| Figure III. 14 : Appareil AFM JSPM-5200 (Source. LMESM Oran)..... | 60 |
| Figure III.15 : Principe de mesure de l'épaisseur par un profilomètre..... | 61 |
| Figure IV.1 image MEB des échantillons CZTS déposés par CBD..... | 64 |
| Figure IV.2 spectres EDX des échantillons CZTS déposé par CBD..... | 64 |
| Figure IV. 3 spectres de rayons X des échantillons CZTS S1 (a) and S2 (b)..... | 67 |
| Figure IV.4 (a) : Décalage du pic préférentiel DRX de nos échantillons CZTS. (b): Décalage du pic..... | 70 |
| Figure IV.5 Spectres Raman des échantillons: (a) S1 et (b) S2..... | 72 |
| Figure IV.6 Spectre EDX des échantillons: (a) S1 et (b) S2..... | 73 |
| Figure IV.7 Micrographie MEB des échantillons: (a) S1 et (b) S2..... | 74 |
| Figure IV. 8 Les images AFM des échantillons: topographiques 2D et 3D de l'échantillon S1 (a, b); topographique 2D et 3D de l'échantillon S2 (c, d)..... | 75 |
| Figure IV.9 : (a) transmission; (b) Coefficient d'absorption des couches minces CZTS synthétisées avec différentes épaisseurs | 76 |

Figure IV.10 Spectres d'extrapolation d' E_g des couches minces CZTS synthétisées avec différentes concentrations.....77

Figure IV.11 : Détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln(\alpha)$ en fonction de $h\nu$ pour les échantillons S1 et S2 de CZTS.....78

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I.1 Etude comparative entre CZTS et CIGS avec des propriétés différentes..... | 15 |
| Tableau I.2: Technologies des dispositifs..... | 17 |
| Tableau II.1 : Phases secondaires du système Cu-Zn-Sn-S. Pour chaque matériau, la région de stabilité, la structure cristalline, l'énergie de gap E_g et la carte XRD sont rapportées..... | 28 |
| Tableau II.2 pics Raman signalés de CZTS et phases ternaires et binaires associées..... | 31 |
| Tableau II.4 : Γ -point masses d'électrons effectives (m_e) et masses de trous (m_{v_n} , pour $n= v_1, v_2, v_3$, où v_1 est le topos VB)..... | 34 |
| Tableau II.3 Efficacité CZTS la plus élevée obtenue par différentes méthodes avec la tension en circuit ouvert V_{oc} , les densités de courant J_{sc} et le facteur de remplissage (FF)..... | 44 |
| Tableau II.4 L'efficacité de conversion la plus élevée de la kesterite par spray pyrolyse à base de soufre pur..... | 45 |
| Tableau III.1 les concentrations des précurseurs pour la solution (1)..... | 49 |
| Tableau III.2 les concentrations des précurseurs pour la solution (2) | 49 |
| Tableau III.3 les paramètres de dépôt..... | 50 |
| Tableau III. 4 Les concentrations des précurseurs..... | 53 |
| Tableau IV.1 composition chimique des échantillons CZTS déposé par CBD..... | 65 |
| Tableau IV.2 Paramètres du réseau et taille des cristallites des couches minces CZTS..... | 66 |
| Tableau IV.3 : Fiche 04-015-0223 de la structure tétragonale du CZTS (pour S1) de l'international centre de diffraction DATA..... | 68 |
| Tableau IV.4 : Fiche 04-018-3368 de la structure tétragonale du CZTS (pour S2) de l'international centre de diffraction DATA..... | 68 |
| Tableau IV.5 Détermination des tailles des grains et des déformations pour nos (Ech)..... | 69 |
| Tableau IV.6 Déplacement et mode de vibration des principaux pics Raman de CZTS..... | 71 |
| Tableau IV. 7 Compositions chimiques de différentes couches minces CZTS..... | 74 |
| Tableau IV.8 : Détermination de l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach pour les échantillons S1 et S2 de CZTS..... | 78 |

Effect of Increasing Concentrations on Sprayed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films

N. Sebaa¹, M. Adnane¹, A. Djelloul^{1,3,*}, A. Abderrahmane^{1,2}, T. Sahraoui¹

¹ *Département de Technologie des Matériaux, Faculté de Physique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf USTO-MB, BP 1505, El M'naouer, 31000 Oran, Algérie*

² *Centre de développement des technologies avancées (CDTA), cité 20 Aout 1956 Baba Hassen, Alger, Algérie*

³ *Centre de Recherche en Technologie des Semi-Conducteurs pour l'Energétique 'CRTSE' 02 Bd Frantz Fanon, BP: 140, 7 Merveilles, Alger, Algérie*

(Received 23 June 2019; revised manuscript received 20 October 2019; published online 25 October 2019)

Spray pyrolysis is a simple and low cost technique used for large thin films fabrication. In this paper, we reported the preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films with spray pyrolysis on glass substrates using different aqueous solutions. So, we chose to vary anions (S) and cations (Cu, Zn, Sn) concentrations. The purpose of this choice is the EDX analysis so that the percentage of copper is closer to 25 %; on the other hand, zinc and tin are around 12.5 % and sulfur at 50 %. The structural, chemical composition, morphological and optical properties of CZTS thin films were investigated using X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy, energy dispersive X-ray analysis (EDAX), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM), and UV-visible spectroscopy analysis, respectively. The X-ray diffraction showed the formation of kesterite structure with dominant peaks along (112), (220) and (312) directions. Raman spectroscopy confirmed the existence of internal compressive stress in the CZTS thin films. The EDX analysis showed a better stoichiometry when optimizing the precursor concentrations. CZTS thin films showed low optical transmission and optical absorbance higher than $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, which make the CZTS thin films prepared by spray pyrolysis technique suitable for CZTS solar cells.

Keywords: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Spray pyrolysis deposition, XRD, UV-visible, AFM, Raman.

DOI: [10.21272/jnep.11\(5\).05009](https://doi.org/10.21272/jnep.11(5).05009)

PACS numbers: 61.46; 81.15.Rs; 61.05.Cp; 78.66.–Hf; 68.37.Ps; 33.20.Fb

1. INTRODUCTION

Cu(In, Ga)Se and CdTe based solar cells have high efficiency [1]. However, the use of Indium and Telluride in these kinds of solar cells make them very expensive. In addition, cadmium Cd and selenium Se on the other side are toxic; making CIGS and CdTe based solar cells unsuitable for practical application. CZTS is a p-type semiconductor with direct band gap energy in the range of 1.4 to 1.5 eV, its optical absorption coefficient is in the order of 10^4 cm^{-1} [2-4]. The optical and the electrical properties of CZTS, as well as the abundance of its composites in nature and their non-toxic behavior make this material more suitable than CIGS and CdTe. Moreover, CZTS based solar cells show efficiency of 8.6 % [5]. CZTS thin films have been synthesized using various techniques such as sol-gel technique [6], sputtering [7], spray pyrolysis [8], SILAR [9], electrodeposition [10], or deposition based on nanoparticle solutions [11].

Spray pyrolysis is simple, non-expensive technique appropriate for large-area semiconductors and metal oxides deposition. This technique is suitable for CZTS thin films deposition used in solar cell fabrication [12]; however, the stoichiometry of the CZTS thin films is very sensitive and highly depends on the precursor concentrations. In this work, we reported on the elaboration of CZTS thin films by spray pyrolysis on glass substrate. We discussed the effect of precursor concentrations on the chemical composition, structural and optical properties of CZTS thin films.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1 Materials and Methods

CZTS films were deposited on glass substrates at different concentrations of the cupric chloride ($\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$), zinc chloride ($\text{ZnCl}_2, \text{H}_2\text{O}$) and thiourea $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ purchased from BIOCHEM Chemopharma, and stannic chloride ($\text{SnCl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) from Cheminova. We dissolved the precursors in a mixture of ethanol and acetone, the experimental parameters are shown in Table 1. In our experiment, we used excess of thiourea to compensate the loss of sulfur during the heating process [13, 14]. The deposition time was 2 min and the distance from nozzle to substrate was fixed at 40 cm, the substrate temperature was chosen as 300 °C during the experiment. We used microscope slides ($25.4 \times 76.2 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$) substrates that were ultrasonically cleaned in acetone, ethanol and distilled water for 5 min in each beaker and followed by drying under nitrogen gas. During our experimental approach, we adjusted the stoichiometry of two samples of CZTS by simultaneously varying the concentrations of the anions (S) and cations (Cu, Zn, Sn). For this reason, we obtained two S1 and S2 samples. For the first S1, we opted for the following concentrations: $[\text{S}^{2-}] = 8[\text{Cu}^{2+}]$; $[\text{Cu}^{2+}] = 2[\text{Zn}^{2+}] = 2[\text{Sn}^{2+}]$; for the second S2: we obtained $[\text{S}^{2-}] = 6[\text{Cu}^{2+}]$; $[\text{Cu}^{2+}] = 2[\text{Zn}^{2+}]$; $[\text{Cu}^{2+}] = 2.5[\text{Sn}^{2+}]$.

These concentrations were optimized by decreasing the report $[\text{S}^{2-}]/[\text{Cu}^{2+}]$ slightly and increasing the $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Sn}^{2+}]$ ratio to move closer to the stoichiometry of CZTS.

In this experiment, we discussed the formation of

* djelloulertse@gmail.com,
nadia.sebaa@univ-usto.dz

CZTS thin films during pyrolysis under the same parameters such as the temperature and deposition time. Thickness of layers was measured by the profilometer (BRUKER DEKTAK XT), X-ray diffractometer (Panalytical DY 1352) and Raman spectrometer (jobin yvon HORIBA) recorded for the purpose of examining the crystal, the morphology of the surface was observed by scanning electron microscope SEM (JEOL JSM-6610LA) and AFM (JSPM-5200), the elemental composition was determined by dispersive energy spectrometer (EDS) REF equipment, and the optical properties were examined using UV-VIS spectrophotometer (Perkin Elmer lambda 20) in the range 250-1200 nm.

Table 1 – CZTS thin film deposition parameters

| Samples | [Cu] | [Zn] | [Sn] | [S] |
|----------|--------|---------|---------|--------|
| Sample 1 | 0.01 M | 0.005 M | 0.005 M | 0.08 M |
| Sample 2 | 0.02 M | 0.01 M | 0.008 M | 0.12 M |

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Thickness Measurement

Fig. 1 shows the obtained CZTS thin films. Thickness values of CZTS films are approximately 372 nm for sample 1 and 930 nm for sample 2. CZTS thin films at both thicknesses were uniform and the color changed from grayish black to dark black with increasing film thickness, which means that high concentrations played a role in the rapid growth of layers.

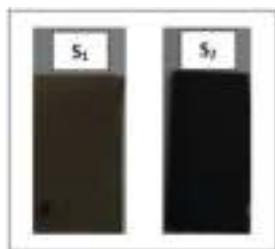


Fig. 1 – Photographs of synthesized CZTS thin films

3.2 Structural Analysis

XRD patterns of CZTS thin films prepared are shown in Fig. 2, the synthesized films are of polycrystalline type with an intense peak located at the position corresponding to the preferential direction (112) which is characteristic of a kesterite structure. The major peaks located at the positions corresponding to the directions (112), (220), and (312) respectively indicate a good crystallinity of the compounds [15, 16], the preferred orientation (112) was observed for all deposited films, sample S1 expectedly shows a lower peak intensity in comparison to sample S2 and the crystallite size D in sample 2 is double compared to sample 1. This is probably due to the existence of a high concentration of copper atoms in sample 1, for this reason the excess of copper induces the increase of the thickness. All diffraction peaks for both CZTS films correspond to the tetragonal CZTS structure (JCPDS card no. 26-0575). The crystallite size is about 49, 102 Å for samples S1 and S2. The lattice parameters and D of CZTS thin films are summarized in Table 2. The crystallite size is small because of the absence of treatment at higher temperatures and sulfurization [17].

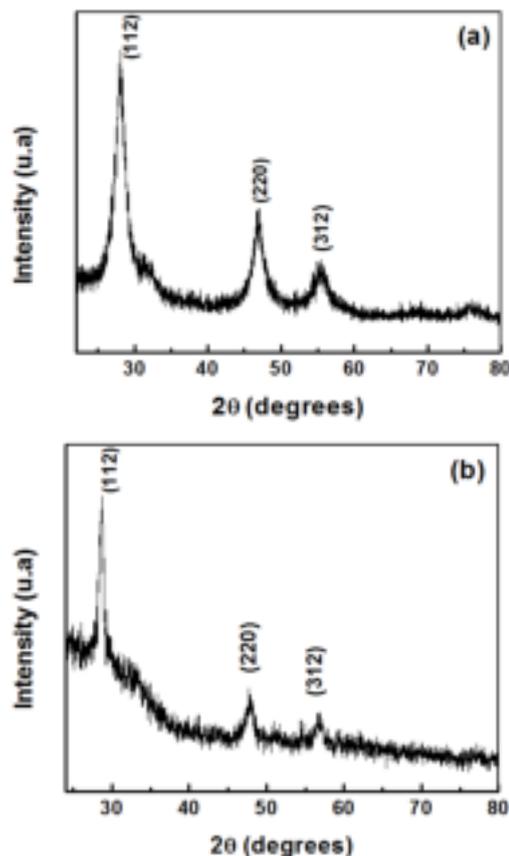


Fig. 2 – XRD pattern of the samples: S1 (a) and S2 (b)

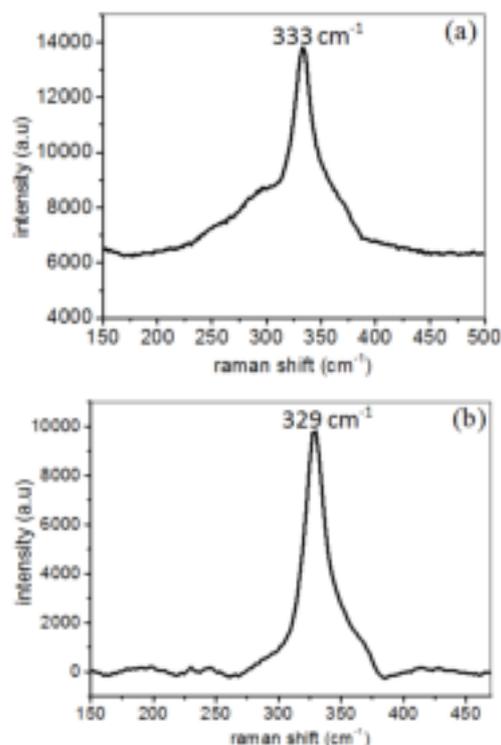


Fig. 3 – Raman spectra of the samples: S1 (a) and S2 (b)

The kesterite phase of CZTS is also verified by Raman spectroscopy, which is presented in Fig. 3. Raman spectrum was changed with changing concentrations, a single intense peak was observed at 329 cm⁻¹ and at

333 cm^{-1} for sample S1 and sample S2 respectively that is attributed to the characteristic Raman peak of CZTS according to the value reported for CZTS by L. Sun et al. [18] and B. Flynn [19] compared to other literatures, the dominant peak is around 338 cm^{-1} [20]. This displacement towards the low wave number direction may be due to the existence of internal compressive stress in CZTS thin films produced without annealing under sulfur atmosphere [21]. Raman results show that there are no additional peaks of other phases presented in different studies [22, 23].

Table 2 – Lattice parameters and crystallite size of CZTS thin films

| Sample | Lattice Constant $a, \text{\AA}$ | Lattice Constant $c, \text{\AA}$ | Crystallite size $D, \text{\AA}$ |
|--------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| S1 | 5.48 | 11.21 | 49 |
| S2 | 5.48 | 10.54 | 102 |

3.3 Morphological Properties

EDAX spectrum of CZTS layers with different concentrations are shown in Fig. 4, where peaks of copper, zinc, tin and sulfur are clearly observed, that indicates the presence of the four compounds for both samples, and also the peaks due to silicon and oxygen have been observed that came from substrate. Atomic percentage of the samples is presented in Table 3, theoretically, expected stoichiometric composition of CZTS (in terms of at. %) is Cu:Zn:Sn:S equal to 25.00:12.50:12.50:50.00 [20], we observed a difference concerning the stoichiometry of sample S1, it has the large stoichiometry deviation $\text{Cu}_{3.49}\text{Sn}_{3.09}\text{Zn}_1\text{S}_{5.37}$ when we consider zinc is one. But the second has the best stoichiometry deviation $\text{Cu}_{2.55}\text{Sn}_1\text{Zn}_{1.35}\text{S}_{4.39}$ when we choose tin is one.

In Fig. 5, we can see SEM images of CZTS thin films which show grains uniformly distributed and covering the substrate surface. In sample S2, the grain structure

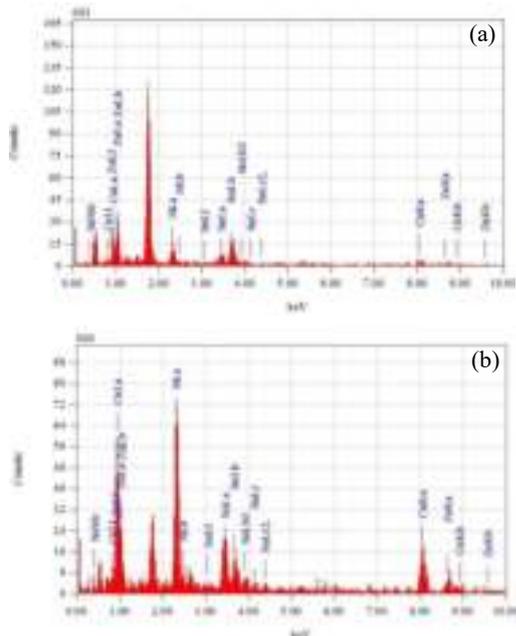


Fig. 4 – EDAX spectrum of the samples: S1 (a) and S2 (b)

Table 3 – Chemical compositions of different CZTS thin films

| Sample name | Elemental composition (in at. %) | | | |
|-------------|----------------------------------|-------|-------|-------|
| | Cu | Zn | Sn | S |
| S1 | 26.92 | 7.72 | 23.86 | 41.49 |
| S2 | 27.46 | 14.52 | 10.77 | 47.25 |

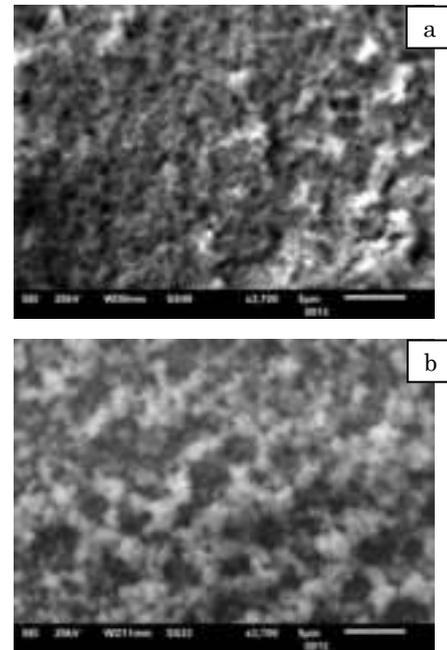


Fig. 5 – SEM micrograph of the samples: S1 (a) and S2 (b)

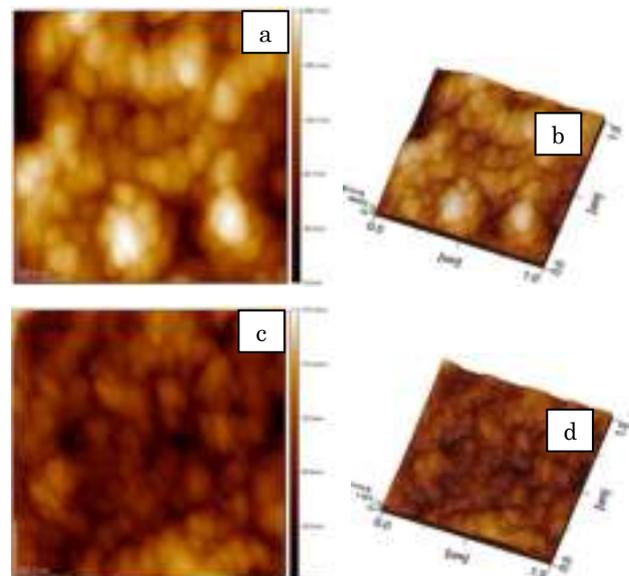


Fig. 6 – The AFM images of the samples: topographical 2D and 3D of the sample S1 (a, b); topographical 2D and 3D of the sample S2 (c, d)

is more densely packed than in sample S1; this indicates that grain growth is improved due to the increase in thickness. The corresponding AFM images of CZTS film are shown in Fig. 6, the surface height fluctuations are detected by line scan by AFM system, the average

surface height fluctuation of samples S1 and S2 is about 200 and 127 nm respectively, the root mean square (R_{ms}) roughness of samples S1 and S2 is 30 and 13 nm respectively. Moreover, the CZTS thin films appear smooth and are formed of densely packed and uniform spheres.

3.4 Optical Properties

The optical spectra of the synthesized films were obtained by the measurements of transmission and absorption as can be seen in Fig. 7. CZTS thin films deposited by pyrolysis spray have a low transmission in the visible portion of the wavelengths around 35 % and 12 % for the samples S1 and S2 respectively (Fig. 7a). Absorption coefficients calculated from the transmission data are around 5.10^4 cm^{-1} (Fig. 7b). It can be noticed that the value of absorption coefficients increases with increasing concentrations and also with increasing thickness.

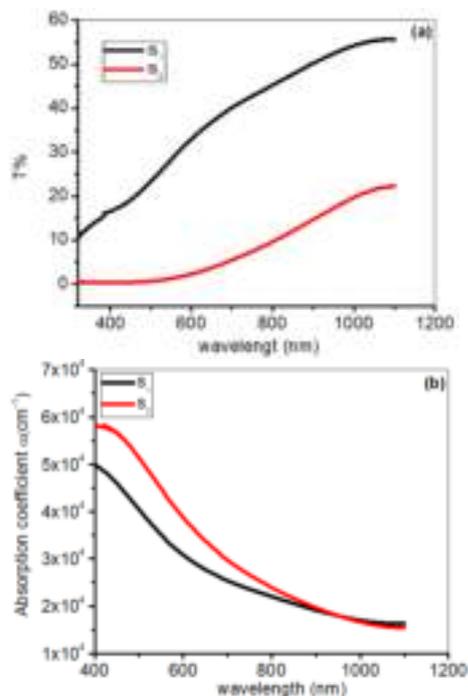


Fig. 7 – Transmittance (a); absorption coefficient (b) of CZTS thin films synthesized with different concentrations

REFERENCES

- Philip Jackson, Roland Wuerz, Dimitrios Hariskos, Erwin Lotter, Wolfram Witte, Michael Powalla, *Phys. Status Solidi RRL*, **1** (2016).
- S. Hemalatha1, J. Tamil Illakkiya, R. Oommen, P. Usha, R. Lakshmi, *Int.J. ChemTech Res.* **6**, 1994-1997 (2014).
- S. Kermadi , S. Sali, F. Ait Ameer, L. Zougar, M. Boumaour, A. Toumiat, N.N. Melnik, D.W. Hewak, Anca Duta, *Mater. Chem. Phys.* **1** (2015).
- T. Srinivasa Reddy, R. Amiruddin, M.C. Santhosh Kumar, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **143**, 128 (2015).
- G. Larramona, S. Bourdais, A. Jacob, C. Choné, T. Muto, Y. Cuccaro, B. Delatouche, C. Moisan, D. Péré, G. Dennler, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 3763 (2014).
- N. Moritake, Y. Fukui, M. Oonuki, K. ko Tanaka, H. Uchiki,

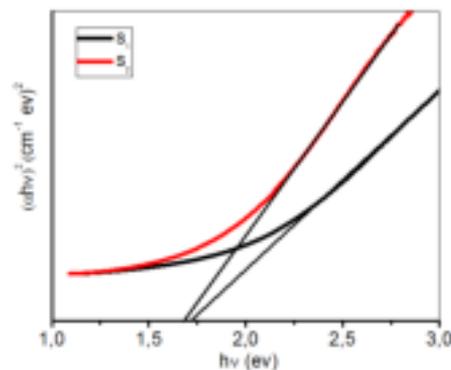


Fig. 8 – Band gap variations of CZTS thin films synthesized with different concentrations

In order to obtain the optical band gap of the films, the linear part of the spectrum is extrapolated to zero as shown in Fig. 8; we found that the band gap decreases from 1.72 to 1.68 eV with increasing concentrations which is in good agreement with CZTS band gap values reported by other authors [24]. The observed band gap values are little higher than the reported experimental as well as theoretical value of CZTS thin films (1.45 to 1.6 eV) [25, 26]. The high value gap for as-deposited thin films may be attributed to residual organic compound precursor and low grain size [27]. However, the band gap values of our samples are favorable for CZTS solar cells.

4. CONCLUSIONS

In conclusions, we successfully prepared $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by spray pyrolysis. X-ray diffraction and Raman spectroscopy showed that the obtained CZTS thin films are polycrystalline with kesterite structure and with the absence of other second phase compounds. The CZTS thin films were almost stoichiometric with crystallite sizes of 49 to 102 Å. The band gap of CZTS thin films varied between 1.68 and 1.72 eV, and optical absorbance was higher than $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ that make this material suitable for CZTS solar cells.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the help from Dr. Zerdali Mokhtar, professor in USTO-MB for the high quality AFM image acquisitions and analysis.

- Phys Status Solidi C* **6**, 1233 (2009).
- B.G. Mendis, M.D. Shannon, M.C.J. Goodman, J.D. Major, R. Claridge, D.P. Halliday, K. Durose, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **22**, 24 (2014).
- Z. Seboui, A. Gassoumi, N. Kamoun-Turki, *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **26**, 360 (2014).
- S. Ma, J. Sui, L. Cao, Y. Li, H. Dong, Q. Zhang, L. Dong, *Appl. Surf. Sci.* **349**, 430 (2015).
- Y. Lin, S. Ikeda, W. Septina, Y. Kawasaki, T. Harada, M. Matsumura, *Sol Energy Mater. Sol. Cells* **120**, 218 (2014)
- M. Zhou, Y. Gong, J. Xu, G. Fang, Q. Xu, J. Dong, *J. Alloys Compd.* **574**, 272 (2013).
- H. Cui, X. Liu, L. Sun, F. Liu, C. Yan and X. Hao, *Coatings* **7**, 19 (2017).

13. Z. Seboui, Y. Cuminal, N. Kamoun-Turki, *J. Renewable Sustainable Energy* **5**, 023113 (2013).
14. Y. Larbah, M. Adnane, T. Sahraoui, *Mater. Sci. Poland* **33**, 491 (2015).
15. Z. Seboui, A. Gassoumi, Y. Cuminal, N. Kamoun-Turki, *Superlatt. Microstr.* **75**, 586-592 (2014).
16. U. Chalapathi, S. Uthanna, V.S. Raja, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **132**, 476 (2015).
17. M. Valdes, G. Santoro, M. Vazquez, *J. Alloys Compd.* **585**, 776 (2014).
18. L. Sun, J. He, H. Kong, F. Yue, P. Yang, J. Chu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 2907 (2011).
19. B. Flynn, W. Wang, C.H. Chang, and G.S. Herman, *Phys. Status Solidi A* **209**, 2186 (2012)
20. A.G. Kannana, T.E. Manjulavallia, J. Chandrasekaran, *Procedia Eng.* **141**, 15 (2016)
21. H. Yoo, J.H. Kim, *Sol Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 239 (2011).
22. S. Thiruvenkadam, D. Jovina, A. Leo Rajesh, *Sol. Energy* **106**, 166 (2014).
23. M.E. Rodriguez, M. Placidi, O.V. Galán, V.I. Roca, X. Fontané, A. Fairbrother, D. Sylla, E. Saucedo, A.P. Rodríguez, *Thin Solid Films* **535**, 67 (2013).
24. Z. Seboui, Y. Cuminal, and N.K. Turki, *J. Renewable Sustainable Energy* **5**, 023113 (2013).
25. M. Valdes, G. Santoro, M. Vazquez, *J. Alloys Compd.* **585**, 776 (2014)
26. J. Zhi, W. Shurong, L. Zhishan, Y. Min, L. Sijia, L. Yilei, Z. Qichen, H. Ruiting, *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **57**, 239-243 (2017).
27. A.El kissani, A. Ammar, L. Nkhaili, K. El assali, A. Outzourhit, *EU PVSEC* **31** (2015).

Вплив збільшення концентрацій при отриманні тонкої плівки $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

N. Sebaa¹, M. Adnane¹, A. Djelloul^{1,3}, A. Abderrahmane^{1,2}, T. Sahraoui¹

¹ *Département de Technologie des Matériaux, Faculté de Physique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf USTO-MB, BP 1505, El M'naouer, 31000 Oran, Algérie*

² *Centre de développement des technologies avancées (CDTA), cité 20 Aout 1956 Baba Hassen, Alger, Algérie*

³ *Centre de Recherche en Technologie des Semi-Conducteurs pour l'Energétique 'CRTSE' 02 Bd Frantz Fanon, BP: 140, 7 Merveilles, Alger, Algérie*

Спрей-піроліз – це проста техніка, що використовується для виробництва великих тонких плівок. У роботі ми повідомляємо про виготовлення тонких плівок $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) методом спреї-піролізу на скляних підкладках з використанням різних водних розчинів. Отже, ми вирішили змінювати концентрації аніонів (S) та катіонів (Cu, Zn, Sn). Метою цього вибору є аналіз EDX, щоб відсоток міді був ближче до 25 %; з іншого боку, цинк і олово складають близько 12.5 %, а сірка – 50 %. Структурний та хімічний склад, морфологічні та оптичні властивості тонких плівок CZTS досліджували за допомогою рентгенівської дифракції (XRD) та Раманівської спектроскопії, енергетично-дисперсійного рентгенівського аналізу (EDAX), скануючої електронної мікроскопії (SEM) та атомно-силової мікроскопії (AFM) та спектроскопічного аналізу в ультрафіолетовому та видимому діапазонах відповідно. Рентгенівська дифракція показала утворення кестеритової структури з домінуючими піками в напрямках (112), (220) та (312). Раманівська спектроскопія підтвердила наявність внутрішньої напруги стиску в тонких плівках CZTS. Аналіз EDX показав кращу стехіометрію при оптимізації концентрацій прекурсора. Тонкі плівки CZTS демонстрували низьку оптичну пропускну здатність та оптичне поглинання вище $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, завдяки чому тонкі плівки CZTS, підготовлені методом спреї-піролізу, підходять для сонячних батарей CZTS.

Ключові слова: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Осадження методом спреї-піролізу, Рентгенівська дифракція, Ультрафіолетовий та видимий діапазони, Атомно-силова мікроскопія, Раманівська спектроскопія.

Résumé

Parmi les semi-conducteurs quaternaires les plus promoteurs dans la fabrication des cellules solaires en couches minces, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) qui est devenu le plus semi-conducteur utilisé comme couche absorbante, en raison de ses propriétés physiques (énergie de bande interdite 1.4-1.6 eV avec un grand coefficient d'absorption plus de 10^4 cm^{-1}), et de son faible coût et surtout sa flexibilité dans la combinaison de plusieurs composés chimiques. Dans le travail présent, nous avons élaboré des couches minces CZTS sur des substrats en verre par deux techniques chimiques CBD et spray pyrolyse et nous avons ensuite analysé les couches élaborées par des différentes techniques de caractérisation.

Dans la première partie dans ce travail, nous avons commencé par l'élaboration des couches CZTS par la technique CBD mais nous avons trouvé une difficulté par ce que dans le cas d'un matériau quaternaire ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), la technique la plus efficace est de déposer le matériau couche par couche (multicouche) et de faire un recuit sous H_2S (sulfurisation) après la formation de chaque couche.

La deuxième partie, est consacrée à l'élaboration des couches CZTS par spray pyrolyse en utilisant deux différentes solutions aqueuses sur des substrats chauffés à 300°C . Nous avons donc choisi de varier les concentrations d'anions (S) et de cations (Cu, Zn, Sn). Le but de ce choix est d'ajuster la stœchiométrie de nos échantillons pour que le pourcentage de cuivre soit plus proche de 25%; en revanche, le zinc et l'étain sont autour de 12,5% et le soufre à 50%, et aussi pour améliorer leurs propriétés optiques.

La diffraction des rayons X (DRX) a montré la formation d'une structure kesterite avec des pics dominants dans les directions (112), (220) et (312). La spectroscopie Raman a confirmé l'existence d'une contrainte de compression interne dans les couches minces CZTS. L'analyse EDX a montré une meilleure stœchiométrie lors de l'optimisation des concentrations de précurseurs. Les films minces CZTS ont montré une faible transmission optique et une absorbance optique supérieure à $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Ce qui conduit que les films minces CZTS préparés par la technique de spray pyrolyse adaptés aux cellules solaires à base de CZTS.

Mots clés : $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Spray pyrolyse, DRX, UV-visible, AFM, Raman.

Abstract

Among the most promising quaternary semiconductors in the manufacture of thin-film solar cells, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) which has become the most semiconductor used as an absorbent layer, due to its physical properties (band gap energy 1.4-1.6 eV with a large absorption coefficient more than 10^4 cm^{-1}), and its low cost and above all its flexibility in the combination of several chemical compounds. In the present work, we have developed CZTS thin layers on glass substrates by two chemical techniques CBD and pyrolysis spray and we have then analyzed the layers produced by different characterization techniques.

In the first part of this work, we started by developing the CZTS layers by the CBD technique but we found a difficulty in that in the case of a quaternary material ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), the most effective technique is to deposit the material layer by layer (multilayer) and to anneal under H_2S (sulfurization) after the formation of each layer. The second part is devoted to the development of CZTS layers by pyrolysis spray using two different aqueous solutions on substrates heated to 300°C . We therefore chose to vary the concentrations of anions (S) and cations (Cu, Zn, Sn). The aim of this choice is to adjust the stoichiometry of our samples so that the percentage of copper is closer to 25%; on the other hand, zinc and tin are around 12.5% and sulfur at 50%, and also to improve their optical properties.

X-ray diffraction (DRX) has shown the formation of a kesterite structure with dominant peaks in directions (112), (220) and (312). Raman spectroscopy confirmed the existence of an internal compression stress in the CZTS thin layers. EDX analysis showed better stoichiometry when optimizing precursor concentrations. CZTS thin films have shown poor optical transmission and optical absorbance greater than $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. This means that CZTS thin films prepared by the pyrolysis spray technique suitable for CZTS-based solar cells.

Keywords: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Pyrolysis spray, DRX, UV-visible, AFM, Raman.

ملخص

من بين أشباه الموصلات الرباعية الواعدة في تصنيع الخلايا الشمسية الرقيقة، ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)) التي أصبحت أشباه الموصلات المستخدمة كطبقة ماصة، نظراً لخصائصه الفيزيائية (طاقة النطاق 1.4-1.6 eV مع معامل امتصاص كبير يزيد عن 10^4 م^{-1})، وتكلفته المنخفضة و فوق كل هذا مرونته في الجمع بين العديد من المركبات الكيميائية. في العمل الحالي، قمنا بتطوير طبقات رقيقة من CZTS على ركائز زجاجية بواسطة تقنيتين كيميائيتين CBD (الترقيب عن طريق الحملا الكيميائية) و رذاذ الانحلال الحراري ثم قمنا بتحليل الطبقات الناتجة عن تقنيات توصيف مختلفة.

في الجزء الأول من هذا العمل، بدأنا بتطوير طبقات CZTS باستخدام تقنية CBD لكننا وجدنا صعوبة في ذلك في حالة المادة الرباعية ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$)، التقنية الأكثر فعالية هي إيداع طبقة المواد بطبقة (متعددة الطبقات) والتلدين تحت H_2S (الكبريت) بعد تشكيل كل طبقة. الجزء الثاني مخصصاً لتطوير طبقات CZTS عن طريق رذاذ الانحلال الحراري باستخدام محلولين مائين مختلفين على ركائز مسخنة إلى 300°C درجة مئوية. لذلك اخترنا تغيير تراكيز الأنيونات (S) والكاتيونات (Cu, Zn, Sn). الهدف من هذا الاختيار هو ضبط القياس المتكافئ لعيناتنا بحيث تكون النسبة المئوية للنحاس أقرب إلى 25%؛ من ناحية أخرى، يبلغ الزنك والقصدير حوالي 12.5% والكبريت بنسبة 50%، وكذلك لتحسين خواصهما البصرية.

أظهر انحراف الأشعة السينية (XRD) تشكيل بنية الكستريت مع قمم في الاتجاهات (112) و (220) و (312). أكد مطياف رامان وجود ضغط انضغاطي داخلي في الطبقات الرقيقة CZTS. أظهر تحليل EDX قياس العناصر المتكافئة بشكل أفضل عند تحسين تراكيز السلائف. أظهرت الأغشية الرقيقة لـ CZTS انتقالاً بصرياً ضعيفاً وامتصاصاً ضوئياً أكبر من $5 \times 10^4 \text{ م}^{-1}$. هذا يؤدي إلى حقيقة أن الأغشية الرقيقة CZTS المعدة بواسطة تقنية الرش الانحلال الحراري مناسبة للخلايا الشمسية القائمة على CZTS.

الكلمات المفتاحية: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ، رذاذ الانحلال الحراري، DRX، الأشعة فوق البنفسجية المرئية، AFM، رامان.