

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE FRERES MENTOURI-CONSTANTINE-1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :

Série :

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR OBTENIR LE DIPLÔME DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité

SCIENCES DES MATÉRIAUX

OPTION

CÉRAMIQUES

***Elaboration et caractérisation des couches minces de
matériau CZTS (Cu_2ZnSnS_4) obtenues par voie sol gel :
Applications a la photovoltaïque***

Présentée par

MOHAMED CHERIF BENACHOUR

Soutenu le : 05 /11 /2020

Devant le jury :

Président : ABDELHAMID BOUBERTAKH Prof. Univ. Frères Mentouri – Constantine1

Rapporteur : RABAH BENSAHA Prof. Univ. Frères Mentouri – Constantine1

Examineurs : SAID CHEKROUD Prof. L'ecole polytechnique – Constantine

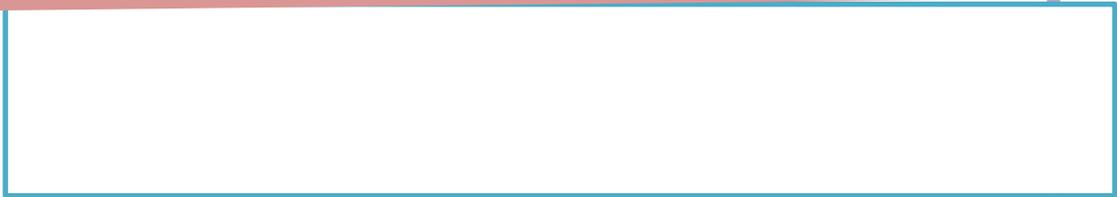
MOHAMED YACINE DEBILI Prof. Univ. badji mokhtar– Annaba

ABDELHAMID SAKER Prof. Univ. badji mokhtar– Annaba

MOUNIR SAHLI M.C.A. Univ. Frères Mentouri –Constantine1

Année 2020

REMERCIEMENTS



REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au sein de l'équipe OPTO-CERAMIQUES, de laboratoire de céramiques, à l'Université Mentouri-Constantine-1. Je tiens à remercier tous les membres de cette équipe pour l'intérêt qu'ils ont manifesté au cours de la réalisation de ce travail.

*Je tiens tout d'abord à exprimer mes sincères remerciements ainsi que ma profonde reconnaissance à Monsieur **Rabah BENSABA**, Professeur au département de physique de l'Université Constantine 1, de m'avoir accueilli dans son équipe, d'avoir accepté de diriger mes recherches et de réaliser mon travail dans les meilleures conditions. Je lui adresse ma gratitude pour sa disponibilité, ses conseils, son encouragement, sa patience et son amabilité.*

*Je remercie vivement Monsieur **ABDELHAMID BOUBERTAKH**, Professeur à l'Université Constantine 1, d'avoir accepté de présider le jury.*

*J'adresse ma profonde gratitude à Monsieur **CHEKROUD SAID**, Professeur à l'école polytechnique -Constantine, d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail.*

*Je remercie vivement Monsieur **MOHAMED YACINE DEBILI**, Professeur au Département de Physique à l'université à l'Université Badji Mokhtar-Annaba, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie aussi Monsieur **ABDELHAMID SAKER**, Professeur au Département de Physique à l'Université Badji Mokhtar-Annaba, d'avoir accepté d'être examinateur de ma thèse.*

*Je remercie aussi Monsieur **SAHLI MOUNIR**, Maître de conférence à l'Université Constantine 1, d'avoir accepté d'être examinateur de ma thèse.*

*Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance et remerciement à le Monsieur **SEDRATI Hichem**, docteur à l'Université de Skikda, pour son soutien envers moi et pour ce travail recherche par tous les moyens disponibles avec beaucoup de gentillesse et politesse.*

*Mes sincères remerciements s'adressent également à messieurs Mr. **Heider DEHDOUH**, Maître de recherche à l'Unité de Développement des Couches Minces et Applications UDCMA-Sétif, Pour ses efforts pour entamer ce travail.*

*Je suis également reconnaissant à mes nombreux amis, collègues et membre de l'équipe Opto-Céramiques : **Badreddine TOUBAL**, **Hanene BENSOUYAD**, **Mme Dounia ADNANE**, **Mme Manel BRAHIMI**, **Aicha DOULA**, **Fatima LATRACHE** et **Widad BELDJEBLI** pour l'aide morale qu'ils m'ont accordée. Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Je n'oublie pas de remercier le Centre de recherche en technologies industrielles **CRTI**, pour m'avoir accueilli dans l'Unité d'Unité de Développement des Couches Minces et Applications UDCMA-Sétif, et pour l'aide qui m'ont apporté. Et aussi notre équipe de recherche au sein de l'UDCMA, **Hakim FATMI**, **BOUFELGHA FAYCEL** et **Rahima ZELLAGUI**, Je les en remercie vivement. Je remercie aussi Dr. **Halim MERBTI** le directeur de l'UDCMA Pour sa patience, sa compréhension et sa coopération.*

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents.....

Ma mère et mon père. Grâce à eux que je suis là. Et grâce à eux que je serai loin. Vous restez toujours dans mon coeur,

Mes frères et mes soeurs pour leurs encouragements et leurs soutiens.

Ma petite famille.....

Ma femme qui a toujours été à mes côtés,

Mes chères enfants : Alae et Abderrahmane

... Toute la famille BENACHOUR

.... tous mes chers amis,

.... tous ceux et celles que j'aime de près et de loin.

MOHAMED CHERIF BENACHOUR

SOMMAIRE



SOMMAIRE

Introduction générale	10
-----------------------------	----

Chapitre I Généralités sur photovoltaïque en couches minces

I.1. L'effet photovoltaïque	15
I.1.1. Principe et historique	15
a) historique	15
b) Principe de fonctionnement	15
I.1.2. Les différentes filières photovoltaïques en couches minces	18
I.1.3. Nouveau challenge : "produire de l'énergie à faible coût tout en respectant l'environnement	19
I.2. Le matériau CZTS.....	20
I.2.1. Propriétés des matériaux CZTS	20
I.2.1.1 Propriétés structurales	20
I.2.1.1.1. Structures de cristaux et détails de calcul	24
I.2.1.1.2. Propriétés optiques	25
I.2.1.1.3. Propriétés électroniques	25
I.2.1.1.4. Propriétés électriques	26
I.2.2. Diagramme de phases	27

Chapitre II Les couches minces de CZTS et procédé Sol-Gel

II. 1. Les couches minces	32
II. 1.1. Définition d'une couche mince	32
II.1.2. propriétés des couches minces	32
II.1.3. Techniques de dépôt des couches minces de CZTS	33
II.1.3.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	34
II.1.3.1.1 La technique du Pulvérisation cathodique	34
II.1.3.1.2. La technique du Co-évaporation	35
II.1.3.1.3. La technique du Ablation Laser	35
II.1.3.2. Les Dépôt par voie chimique	36
II.1.3.2.1. Les Dépôt par voie chimique en milieu de gaz réactif	36
II.1.3.2.1.1. Techniques de dépôt en phase vapeur chimique (CVD: Chemical Vapor Déposition)	36

II.1.3.2.2. Les Dépôt par voie chimique (CVD) liquide	36
II.1.3.2.2.1. La technique de l'Electrodéposition	36
II.1.3.2.2.2. La technique du Spray pyrolyse	37
II.2. sol-gel	37
II.2. 1. Le procédé sol-gel	37
II.2.3. Le système sol-gel	37
II.2.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions	38
II.2.4.1. la température	38
II.2.4.2. Type et concentration en alkoxyde	39
II.2.4.3. Le solvant	39
II.2.4.4. Le pH du sol (choix du catalyseur)	39
II.2.5. Mécanismes réactionnels	39
II.2.5.1. L'hydrolyse	39
II.2.5.2. La condensation	40
II.5.3. La transition sol-gel	40
II.6. Le vieillissement des gels	41
II.7. Les différentes techniques de dépôt	42
II.7.1. Le spin-coating ou centrifugation	42
II.7.2. Le roll-coating ou l'enduction laminaire	43
II.7.3. Le spray-coating ou l'aérosol-gel	43
II.7.4. Le dip-coating ou trempage-tirage	43
II.8. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel	44
II.8.1. Avantages du procédé sol-gel	44
II.8.2. Inconvénients du procédé sol-gel	44
II.9. Avantages et inconvénients de la technique de dépôt utilisée (dip-coating)	44
II.9.1. Les avantage de la technique trempage-tirage (dip-coating).....	44
II.9.2. Les inconvénients de la technique trempage-tirage (dip-coating).....	45

Chapitre III Élaboration et techniques de caractérisation

III.1. L'élaboration des couches minces	47
III.1.1. Préparation de la solution de trempage	47
III.1.2. Préparation des substrats	48
a) Substrats en verre	48
b) Nettoyage des substrats	48

III.1.3. Le dispositif d'élaboration des couches minces	49
III.1.4. Le traitement thermique	50
III.1.4.1. Le séchage	50
III.1.4.1.1. Contraintes mécaniques	51
III.1.4.1.2. Relaxation	52
III.1.4.2. Le recuit	52
III.2. Les techniques de caractérisation	54
III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	54
III.2.2. Spectrométrie Raman	55
III.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	57
III.2.4. Spectroscopie UV-visible	57
III.2.5 Microscopie à force atomique (AFM)	59
III.2.6. Photoluminescence	60
III.2.7 : La technique des deux pointes	61

Chapitre IV Résultats et discussions

IV.1: Étude de l'effet de la température de recuit	64
IV.1.1. Caractérisations structurales	64
IV.1.1.3. Spectroscopie Raman	66
IV.1.2. Caractérisations morphologiques et de compositions	67
IV.1.2.3. Microscopie à force atomique (AFM)	71
IV.1.3. Caractérisations optiques	74
IV.2. Etude de l'effet de temps de recuit	79
IV.2.1. Caractérisations structurales	79
IV.2.1.2. Spectroscopie Raman	82
IV.2.2. Caractérisations morphologiques et de compositions	83
IV.2.3. Caractérisations optiques	86
IV.2.3.2. Photoluminescence (PL)	88
IV.2.4. Caractérisation électrique	90
CONCLUSION GÉNÉRALE	94
RÉFÉRENCES	98

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale

La consommation mondiale d'énergie a considérablement augmenté au cours des dernières décennies et devrait continuer d'augmenter dans un avenir proche [1,2]. Les principaux facteurs contribuant à cette augmentation sont la croissance démographique mondiale, l'élévation du niveau de vie et le progrès économique. Malheureusement, une grande partie de la production d'énergie repose sur des sources de combustibles fossiles (c'est-à-dire le pétrole, le charbon et le gaz naturel), qui ont une disponibilité limitée [3] et pourraient faire face à des pénuries à un moment donné dans le futur. En outre, la combustion de combustibles fossiles provoque des émissions de dioxyde de carbone (CO₂) dans l'atmosphère, le dioxyde de carbone (CO₂) étant le principal contributeur au réchauffement climatique [4]. Par conséquent, des sources d'énergie alternatives propres et infinies sont nécessaires pour couvrir la demande croissante d'énergie et minimiser la pollution de l'environnement.

A ce moment, plusieurs sources d'énergie alternatives sont à notre portée telle que l'hydroélectricité, l'énergie éolienne et l'énergie nucléaire. Ces sources comportent toujours des dangers et contribuent aux problèmes environnementaux. L'hydroélectricité est considérée beaucoup plus sécuritaire mais comporte, malgré tout, sa part de danger. Les inondations des territoires engendrent des dangers pour les centres urbains et affectent la faune et la flore. L'énergie éolienne, l'inconvénient majeur est sa dépendance au caractère imprévisible du vent ainsi qu'à sa répartition non uniforme. Quant à l'énergie nucléaire n'est définitivement pas une énergie propre, elle génère des déchets toxiques et comporte des dangers majeurs dont la contamination radiative de l'environnement qui provoque des maladies incurables, surtout après les événements de mars 2011, l'humanité a été témoin de l'effondrement du cœur de la centrale nucléaire de Fukushima. Au cours de cet événement, des milliers de personnes ont perdu leur logement de façon permanente en raison d'une contamination radioactive [5]. Une fois de plus après l'incident de Tchernobyl en 1986, cela a démontré que l'énergie nucléaire n'est pas la solution pour une production d'électricité durable pour satisfaire la demande croissante dans les années à venir [6].

Il est donc primordial de développer des nouvelles sources d'énergie alternatives qui pourront suffire à la demande, toujours croissante, tout en préservant notre environnement.

Dans ce contexte, des recherches poussées ont été entreprises pour trouver des substituts renouvelables pouvant garantir un développement durable. L'énergie solaire; une source disponible, propre et relativement efficace; est de plus en plus considérée comme

source énergétique qui peut couvrir les besoins mondiaux en électricité. En effet, le rayonnement solaire peut être converti en électricité grâce à des générateurs photovoltaïques.

Ainsi, les cellules photovoltaïques sont devenues une solution de choix pour produire de l'énergie propre et renouvelable. De nos jours, les cellules solaires à base de silicium (La première génération de cellules solaires) détiennent la plus grande part de marché de toutes les technologies photovoltaïques [7]. L'une des raisons en est la longue expérience technique du matériau mais aussi son abondance dans la croûte terrestre. Des concepts innovants tels que les bâtiments à énergie nulle sont un concept intéressant et durable, mais reposent sur une technologie photovoltaïques ordonnable [8].

Cependant, l'utilisation d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte tel que le silicium soulève plusieurs problèmes, le plus important sur le plan technique étant le besoin d'une couche absorbante épaisse et une grande pureté des matériaux en conséquence [9]. Le représentant le plus important de cette catégorie de cellules solaires est Cu (In, Ga) S₂ (CIGS). L'utilisation de ce semi-conducteur direct permet une épaisseur de couche de seulement quelques micromètres tout en atteignant une efficacité de conversion de puissance record de 21,7% actuellement [10]. Contrairement au silicium, tous les éléments constitutifs du Cu (In, Ga) S₂ ne sont pas abondants en terre et surtout l'indium a connu une forte augmentation de la demande sous forme d'oxyde d'indium-étain dans l'industrie électronique ces dernières années [11,12]. Une éventuelle escalade des prix des matières premières aurait des conséquences catastrophiques pour cette technologie mince [13].

À cet égard, le composé quaternaire Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) est en train de devenir un semi-conducteur à couche active prometteur pour une application de cellules solaires à couche mince à faible coût en raison de ses propriétés optiques appropriées, de sa disponibilité élémentaire et de la non-toxicité de ses constituants [14-16]. Le CZTS est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite directe d'environ 1,5 eV [16]. Il possède un coefficient d'absorption de plus de 10⁴ cm⁻¹.

Bien que le CZTS soit un matériau relativement nouveau, de nombreux travaux publiés font état de différentes approches pour la fabrication du CZTS, y compris les méthodes sous vide et non sous vide. L'efficacité record d'un appareil CZTS, dont la couche active absorbante a été fabriquée par une méthode basée sur une solution, est de 12,6% [17], tandis que le PCE le plus élevé atteint par un appareil CZTS au sulfure pur basé sur une couche absorbante CZTS fabriquée par évaporation thermique est de 8,4. % [18]. Malgré les progrès notables réalisés pour atteindre des PCE plus élevés de cellules solaires à base de

CZTS, les performances du dispositif le plus performant sont encore loin de l'efficacité théoriquement estimée à environ 30% [19].

L'un des principaux défis est de contrôler la composition du film pendant le processus de croissance du film. Le contrôle de la stabilité de phase de ce composé ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) est également difficile et le problème de la ségrégation de phase est largement rapporté dans la littérature. Des phases telles que Cu_{2-x}S et $\text{Cu}_{2-x}\text{Sn}_x\text{S}_3$ sont particulièrement préjudiciables à l'appareil en raison de leur comportement métallique, ce qui pourrait conduire à un chantage de la cellule. Par conséquent, l'étude de l'impact des différents paramètres de croissance peut permettre de mieux comprendre comment éviter leur existence.

Comprendre la voie de réaction des matériaux est également un élément central pour obtenir des matériaux de haute qualité avec une granulométrie élevée, une bonne cristallinité et une composition uniforme.

Comme nous l'avons annoncé, pour que la photovoltaïque soit une alternative durable, outre l'abondance et la non-toxicité des éléments du matériau, la technique de dépôt choisie doit être peu coûteuse, respectueuse de l'environnement et en même temps destinée à l'obtention de couches minces de bonne qualité cristalline et optique pour améliorer le rendement de conversion. C'est dans ce contexte et cet esprit que nous avons développé nos travaux de recherche. Le travail présenté dans cette thèse se fixe comme objectif l'élaboration par un procédé simple et non toxique (sans sulfuration), utilisant le procédé sol gel et le recuit sous vide pour préparer les couches minces CZTS de bonne qualité dépourvues de toutes phases secondaires, déposés sur des substrats en verre par la technique de trempage tirage (dip-coating), recuits à différentes températures et différentes durées de recuit. On entamera dans cette étude, également, les propriétés optiques et électriques de nos couches minces.

La présentation de cette étude a été répartie sur quatre chapitres, une présentation générale et une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à la description des généralités sur la conversion photovoltaïque, à savoir le principe de la conversion et on termine par les propriétés des matériaux CZTS.

Le second chapitre a été consacré à un rappel bibliographique sur les couches minces et les techniques d'élaboration des couches minces de CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$).

Dans le troisième chapitre, nous exposons la méthode de dépôt utilisée pour la réalisation de nos couches minces CZTS, en l'occurrence, la technique " dip-coating" ainsi que les différentes techniques expérimentales ayant servies aux diverses caractérisations de nos échantillons.

Introduction générale

Le quatrième chapitre regroupe les résultats des caractérisations que nous avons obtenues dans nos couches, la discussion des résultats obtenus en fonction de différents paramètres de dépôt sur les propriétés de nos couches minces (la température de recuit et temps de recuit).

Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats importants obtenus au cours de ce travail.

CHAPITRE I

Généralités sur photovoltaïque
en couches minces

Ce chapitre est consacré à la définition et le principe de l'effet photovoltaïque ainsi que son fonctionnement. Cette partie est dédiée aussi au matériau utilisé dans l'étude, qui est le CZTS, et ses propriétés physiques.

I.1. L'effet photovoltaïque

I.1.1. Principe et historique

a) historique

La conversion de la lumière solaire en électricité, a été découverte par le français Alexandre Edmond Becquerel en 1839 [20]. Il a fallu attendre près d'un siècle pour que ce phénomène physique soit exploité. Les premières piles photovoltaïques à base du silicium avaient un rendement de conversion énergétique de 6 %. Elles furent réalisées en 1954 par trois chercheurs Américain C. Fuller, G. Pearson et D. Chapin [21].

La première utilisation de ces piles photovoltaïques a servi, en 1959, pour alimenter le satellite américain Vanguard. Depuis lors, d'énormes progrès ont été réalisés dans le domaine du photovoltaïque. Aujourd'hui, face à des enjeux majeurs de notre société telles que la raréfaction des gisements fossiles et la nécessité de lutter contre le changement climatique, l'énergie solaire photovoltaïque occupe une place de choix dans les politiques énergétiques de tous les pays. Cela explique le développement considérable du parc photovoltaïque dans le monde ces 10 dernières années, sa croissance moyenne est de 25 %, la capacité totale installée est passée de 15 Gigawatts à 505 Gigawatts [22]. Les différents scénarios pour les années à venir prévoient une nette augmentation de la production PV dans le monde.

L'Association Européenne de l'Industrie Photovoltaïque (EPIA) prévoit qu'en 2030, la puissance installée pourrait atteindre environ 1800 GW, pour une production représentant 14 % de la consommation mondiale d'électricité. Elle prévoit qu'à cette échéance, le solaire photovoltaïque devrait permettre d'alimenter plus de 4,5 milliards d'individus. La majeure partie (3,2 milliards) concernera les populations dans les pays en développement où le photovoltaïque constitue un mode de plus en plus économique de production d'électricité dans les zones éloignées des réseaux [23,24].

b) Principe de fonctionnement

L'effet photovoltaïque permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité, par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière (figure I.1).

Donc ce principe réside en une collision des photons incidents avec les électrons libres et les électrons de valence en leur communiquant une énergie ($h\nu$).

- ❖ Si cette énergie est supérieure ou égale à l'énergie de gap de ce semi-conducteur ($E_g = E_c - E_v$), l'électron passe de la bande de valence à la bande de conduction en laissant un trou derrière lui, d'où l'apparition des paires électron-trou dans différents points de la jonction. Donc toute particule minoritaire près de la jonction a une probabilité très forte pour la traverser et la jonction s'oppose uniquement le passage des porteurs majoritaires (Figure I.2).
- ❖ Si les photons ont une énergie très supérieure à E_g , ils passent de la bande de valence à un niveau instable de la bande de conduction. L'excès d'énergie sera transmis sous forme de photons réseau cristallin puis perdue en chaleur et l'électron prendra un niveau stable dans la bande de conduction.
- ❖ Si les photons ont une énergie inférieure à E_g , ils ne seront pas absorbés et leurs énergies ne contribuent pas à la conversion photovoltaïque.

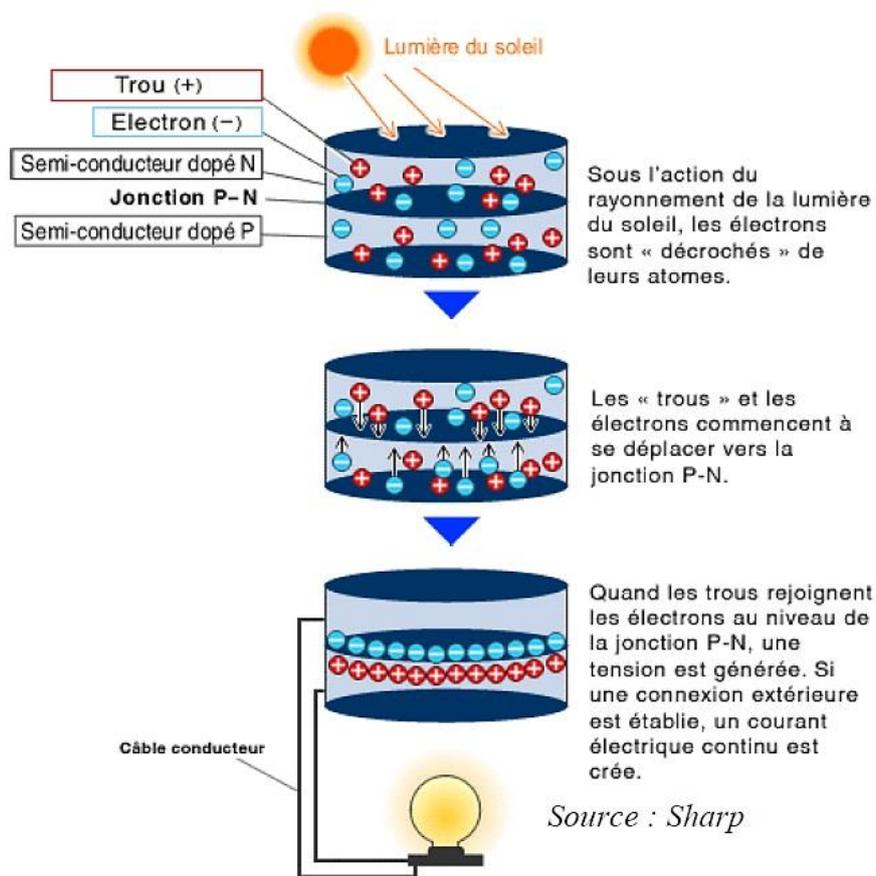


Figure I.1. effet Photovoltaïque [25]

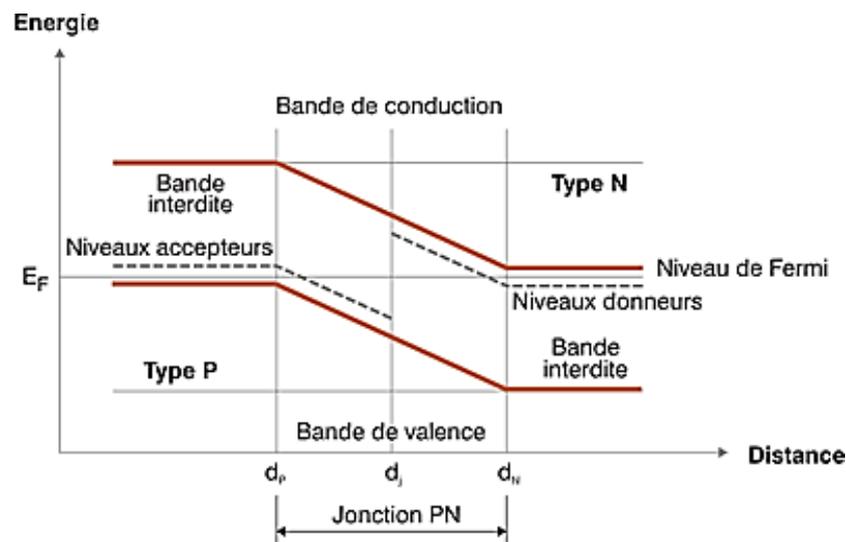


Figure I.2. Diagrammes de bandes d'énergie au voisinage de la jonction. [26]

Lorsque la jonction p/n est à l'équilibre (Figure I.3), les porteurs majoritaires ont tendance à diffuser préférentiellement dans la région où ils sont minoritaires afin d'équilibrer les concentrations. À l'interface, on voit donc apparaître une zone exempte de porteurs de charge, appelée Zone de Charge d'Espace (ZCE). Les charges fixes dans cette zone sont responsables de la formation d'un nouveau champ électrique, E limitant la diffusion des porteurs majoritaires dans les régions minoritaires. La jonction se met ainsi à l'équilibre d'où un courant total nul.

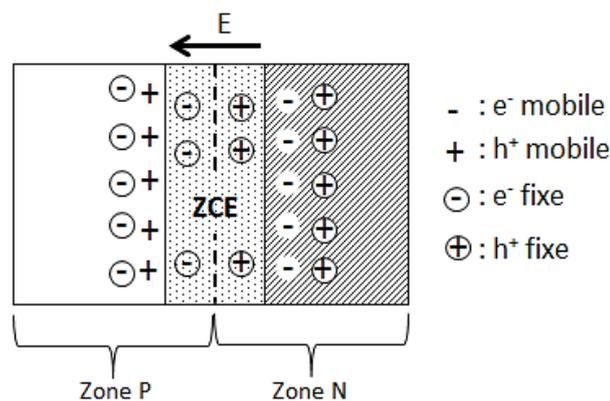


Figure I.3. Représentation schématique de la jonction p/n à l'équilibre [26]

Pour une cellule photovoltaïque standard, la jonction p/n est constituée d'un émetteur correspondant à une zone fortement dopée, notée n^+ , et d'une base dopée p (ou inversement selon le type de cellule). Lorsque la cellule est en fonctionnement sous éclairage, cette jonction perd son état d'équilibre et il apparaît deux principaux courants.

I.1.2. Les différentes filières photovoltaïques en couches minces

Parmi les différentes technologies de production d'énergie disponibles, le domaine de la photovoltaïque apparaît comme la voie la plus propre qui utilise la source la plus abondante et la plus sûre. Cependant, des efforts sont nécessaires pour rendre la photovoltaïque compétitif par rapport aux autres méthodes de production d'énergie.

Historiquement, il existe trois générations de cellules photovoltaïques [27]. Tout d'abord, celles basées sur le silicium cristallin qui occupe environ plus de 80 % [28] de la part de marché. Les cellules solaires de cette génération doivent ce succès à la disponibilité du silicium, à la maîtrise des procédés de fabrication et à l'automatisation des différentes étapes dans cette fabrication. Cette première génération de cellules photovoltaïques a permis de produire des modules à base de plaquettes (Wafers) d'épaisseur comprise entre 150 et 300 μm .

Dans cette technologie, les cellules sont mises en série et assemblées dans les modules photovoltaïques. Sa maturité garantit des performances élevées et une fiabilité reconnue. Cependant dans l'optique de baisser le coût de la fabrication, une nouvelle génération de cellule solaire photovoltaïque a vu le jour.

La deuxième génération de cellules photovoltaïques est basée sur la technologie des couches minces inorganiques. Cette génération est constituée du silicium amorphe, du tellure de cadmium (CdTe), des chalcopyrites dont le CIS (diséléniure de cuivre et d'indium) est le matériau de base et récemment le CZTS.

Les cellules à base de CZTS ont connu moins d'expertise industrielle et présentent des performances standards plus faibles que celle du silicium cristallin, mais des coûts de fabrication bas et une moindre sensibilité aux conditions météorologiques qui causent leur dégradation.

La troisième génération est associée à de nouveaux concepts en rupture technologique par rapport à ce qui se faisait précédemment. Elle a donné naissance aux cellules organiques (à polymères), aux cellules photo-électrochimiques à colorant, aux cellules à multi-jonctions (GaInP₂/GaAs, GaInP/GaAs/Ge,.....). Le coût de cette filière ne rend l'application économiquement raisonnable qu'avec une approche de concentration optique et donc applicable sur les centrales photovoltaïques au sol dans les régions très ensoleillées. Des solutions basées sur des cellules photovoltaïques organiques commencent à apparaître. Les performances et la durabilité sont limitées, mais elles permettent néanmoins de faire des modules flexibles qui ont peu de pertes en conditions dégradées avec un potentiel de bas coût important.

Récemment un nouveau matériau appelé pérovskites enflamme la recherche dans le monde photovoltaïque. Les pérovskites utilisées dans le photovoltaïque sont dites hybrides car ils comprenant à la fois des composés organiques et inorganiques. L'engouement suscité pour les cellules solaires en pérovskites est dû à une croissance fulgurante de leur rendement de conversion. A peine utilisé en 2012 dans le domaine du photovoltaïque, le rendement des cellules à base de pérovskites est passé de 10 % en 2012, à 15 % en 2013 et puis à 20 % en 2014 [29]. Un gain rapide qui fait de la pérovskite un matériau très prometteur et attractif même si pour le moment, il n'existe pas de panneaux solaires à base de pérovskite. Les cellules pérovskites présentent de belles perspectives d'avenir, mais elles se heurtent également à des verrous très importants comme leur mauvaise stabilité et leur mauvaise résistance à l'eau.

En outre, Il y a une grande croissance du nombre de publications scientifiques de quelques types (générations) des cellules solaires au cours des derniers vingt ans, ce qui concerne l'étude des cellules solaires de la deuxième génération (les cellules solaires en couches minces)

I.1.3. Nouveau challenge : "produire de l'énergie à faible coût tout en respectant l'environnement"

Les cellules solaires en couches minces ont été développées depuis une vingtaine d'années et les deux matériaux les plus éminemment utilisés aujourd'hui dans ces technologies photovoltaïques (PV) en couches minces sont le $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) et le CdTe. Ces cellules solaires sont d'un grand intérêt compte tenu de leurs propriétés opto-électriques pour l'absorption de la lumière.

Elles affichent aujourd'hui des rendements encourageants qui approchent ceux du silicium cristallin. Ces dernières années, le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) attire beaucoup d'attention comme matériau absorbeur dans les cellules PV en couches minces. Le potentiel du CZTS comme absorbeur de lumière dans les cellules solaires a été découvert en 1988 par Ito et Nakazawa [30] de l'université Shinshu au Japon.

Ces derniers ont réalisé une hétérojonction entre le CZTS et une couche d'oxyde de zinc et de Cadmium (OTC) sur un substrat en inox. L'étude des propriétés électriques et optiques de cette cellule à base CZTS a mis en évidence une tension de circuit ouvert de 165 mV et pour un gap optique de l'absorbeur de 1,45 eV qui est idéal pour l'absorption du rayonnement solaire. Face aux excellentes performances des filières photovoltaïques en couches minces telles que celle du CIGS et celle du CdTe, les cellules solaires à base de

CZTS n'avaient pas suscité beaucoup d'intérêts. Mais à cause de la rareté et la cherté des éléments indium (In) et Tellure (Te) ainsi que la toxicité du cadmium, la filière photovoltaïque (PV) à base de CZTS a récemment pris un regain d'intérêt.

Les préoccupations concernant la disponibilité et le coût de l'In et du Te, ainsi que la toxicité du Cd ont été les motivations qui ont poussé les chercheurs à trouver d'autres matériaux alternatifs pour le photovoltaïque à couches minces. La disponibilité, l'abondance, le faible coût et le non toxicité des éléments chimiques (Cu, Zn, Sn et S) constitutifs, sont des éléments de motivation faisant du composé CZTS, un absorbeur d'avenir pour l'élaboration des cellules solaires.

I.2. Le matériau CZTS

I.2.1. Propriétés des matériaux CZTS

I.2.1.1 Propriétés structurales

Le semi-conducteur le plus couramment utilisé pour les applications photovoltaïques provient de la colonne IV du tableau périodique. Cet élément a 4 électrons de valence et cristallise dans la structure cristalline du diamant. La formation de composés I²-II-IV-VI₄ comme CZTS peut être obtenue 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 (Figure I.4).

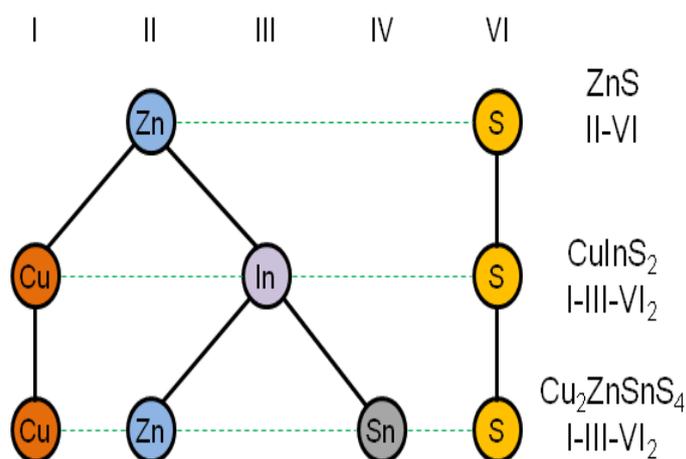


Figure I.4. Dérivation du composé CZTS quaternaire à partir de composés binaires et ternaires [31]

La structure cristalline CZTS suit la même structure cristalline que le CdTe (zinc blende). Le schéma de la structure cristalline CZTS et des phénomènes de substitution de cations est illustré à la Figure I.10 [32]. De plus, le CZTS peut être cristallisé sous forme de

kesterite ou de stannite. Les structures de kesterite et de stannite diffèrent par les séquences d'empilement de cations sur l'axe c [33, 34].

La Figure I.5 montre une pile du type (... - [CuSn] - [CuZn] - [CuSn] - [CuZn] - ...) pour la structure de kesterite, tandis que la pile pour la structure de stannite est du type (... - [ZnSn] - [Cu₂] - [ZnSn] - [Cu₂] -). Les deux structures sont très susceptibles d'être trouvées dans un matériau car leur énergie de formation diffère très peu (environ 3 meV par atome). Mais, la structure de la kesterite a l'énergie de formation la plus faible et serait la plus stable [35].

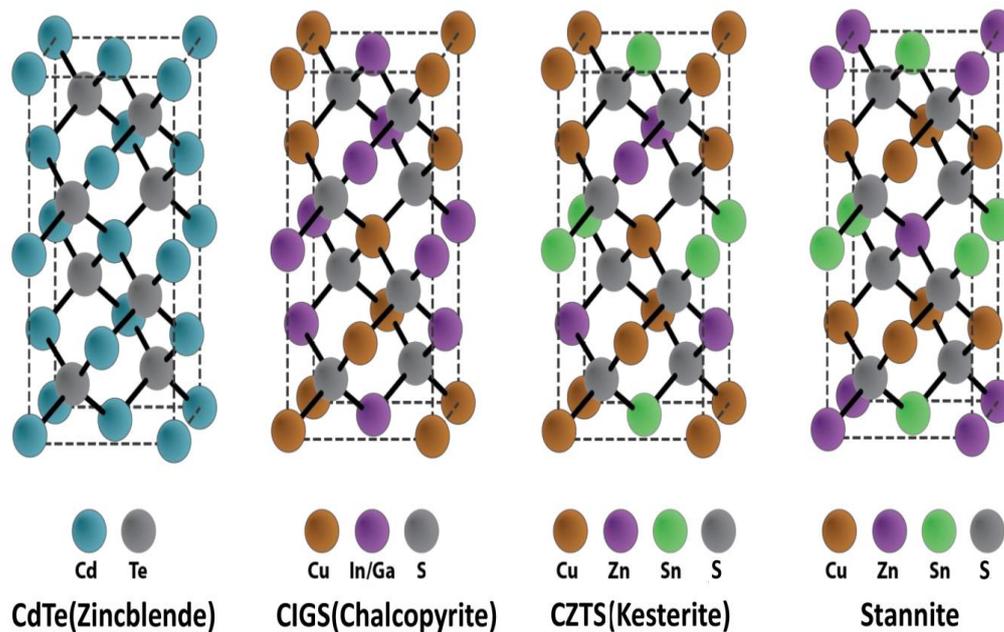


Figure I.5. Cellules élémentaires de structure CdTe (zincblende), CIGS (chalcopyrite) et CZTS (kesterite et stannite), montrant le développement de chaque structure par la substitution cationique de la structure précédente [32].

Enfin, il est également possible de rencontrer une structure cristalline de kesterite désordonnée. Le CZTS est composé de l'alternance de deux plans cationiques le long de l'axe c du maillage (Figure I.6):

- Les plans Cu et Sn situés à $z = 0$ et $z = 1/2$.
- Les plans de Cu et Zn situés à $z = 1/4$ et $z = 3/4$.

Chacun de ces plans est séparé par des plans anioniques. Les antisites CuZn et ZnCu ont de faibles enthalpies de formation en raison de la taille similaire des cations. Il s'ensuit qu'il existe une structure de kesterite dans laquelle les sites Cu et Zn sont occupés de manière aléatoire par des atomes de Cu / Zn [36]. Cette structure désordonnée est mise en évidence. [34] utilisant des mesures de diffraction neutronique. Le degré d'état désordonné dans l'absorbeur dépend du rapport métal (notamment [Cu] / [Zn + Sn]) et du profil de chauffage

ou de refroidissement utilisé lors de la synthèse [37]. Une transition de la kesterite partiellement ordonnée à la kesterite désordonnée se produit à 260 °C pour les composés CZTS (kesterite à base de soufre pur) [38].

La kesterite complètement désordonnée présente une bande interdite plus faible que la kesterite plus ordonnée. Mais, c'est encore en débat si c'est la principale raison derrière la baisse d'efficacité de la cellule solaire CZTS.

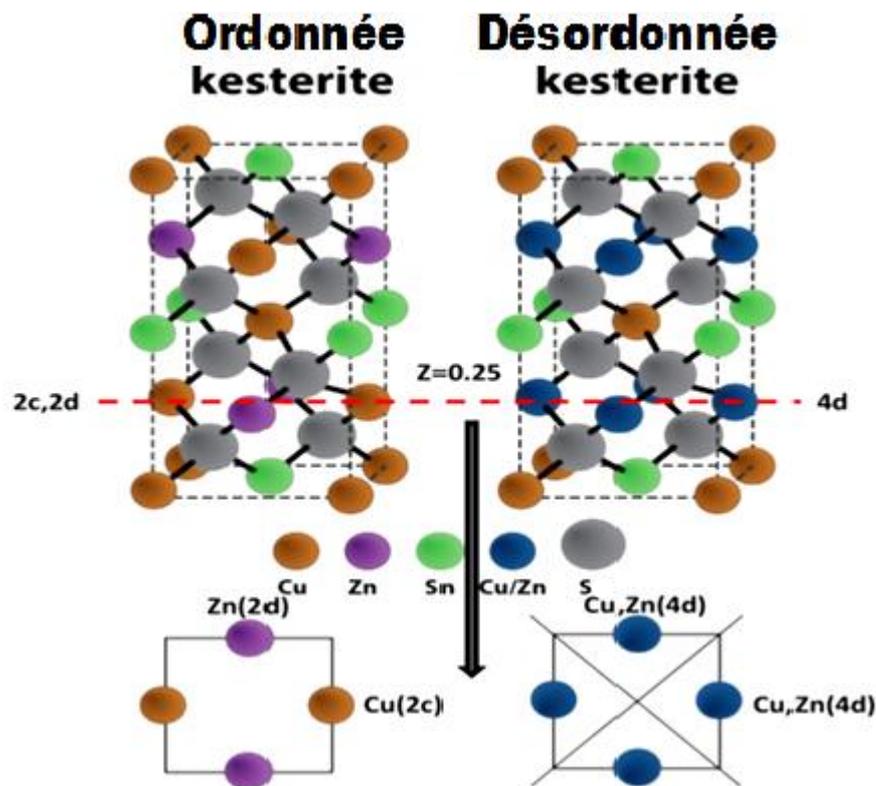


Figure I.6. Structure cristalline de la phase kesterite désordonnée, adaptée de [39]

Une cellule unitaire tétragonale de CZTS stoechiométrique contient 16 atomes emballés à partir de deux cellules unitaires de mélange de zinc empilées (Figure I.7). On a signalé que le CZTS tétragonal avait deux structures possibles, de type kesterite sur la Figure I.7 et de type stannite. Dans le type stannite, les atomes de Zn alternent avec les atomes de Cu à $z = 0$ et $1/2$, tandis que tous les sites à $z = 1/4$ et $3/4$ sont occupés par des atomes de Cu. La difficulté de séparer ces groupes est attribuée à la similitude de la taille des cations Cu^{2+} et Zn^{2+} , ce qui rend la caractérisation commune des matériaux (telle que la diffraction des rayons X) incapable de les résoudre. La diffraction des neutrons et les calculs théoriques ont montré que le type kesterite est la structure la plus stable [40, 41].

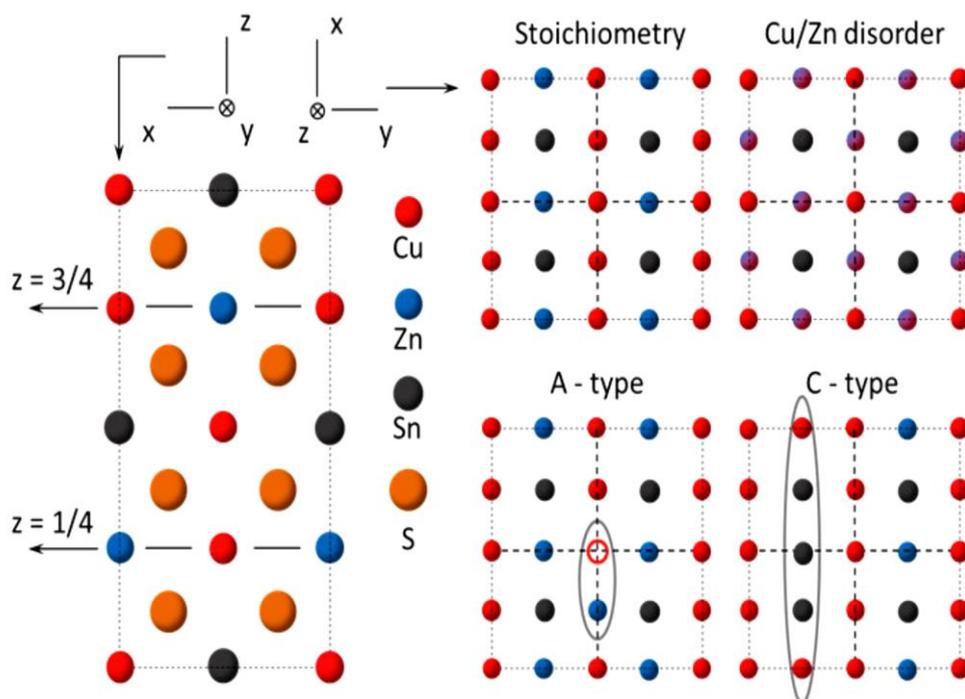


Figure 1.7. Structure cristalline CZTS et complexe de défauts possible dans le réseau; Le trouble du cation Cu / Zn se produit sur les plans Cu-Zn ($z = 1/4$ et $3/4$); Les défauts " type A" et " type C" se réfèrent respectivement aux complexes de défauts ($VCu + ZnCu$) et ($2CuZn + SnZn$)

Les propriétés semi-conductrices du CZTS peuvent être ajustées par sa composition. D'une part, l'altération des espèces d'anions peut faire passer l'énergie de bande interdite du matériau de 1,6 eV (sulfure pur) à 1,0 eV (séléniure pur). D'un autre côté, le déplacement de la composition cationique de la stoechiométrie à la stoechiométrie off peut potentiellement changer le dopage du matériau CZTS.

Une concentration distincte des défauts ponctuels peut se former en raison de la variation de la composition cationique, comme indiqué dans les calculs théoriques [42, 43] et les expériences [44], et ces défauts peuvent être ionisés pour libérer des supports libres. CZTS est un semi-conducteur de type p en raison des défauts ponctuels dominants prédits de la vacance Cu et de l'antisite CuZn [42].

Néanmoins, dans les CZTS, les défauts du donneur chargé peuvent être compensés par des défauts de l'accepteur chargé (une paire de défauts de charge positifs et négatifs est appelée complexe de défauts). Ces complexes de défauts sont plus faciles à former en raison de leur énergie de formation plus faible que les défauts isolés. Les complexes de défauts peuvent élargir ou rétrécir la bande interdite [42].

I.2.1.1.1. Structures de cristaux et détails de calcul

Les paramètres cristallographiques pour le chalcogénure $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [46] sont donnés dans le tableau I.1. Le deuxième numéro de coordination des atomes de chalcogène dans le composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a été présenté sur la Figure I.8.

La considération générale du deuxième groupe anionique est très efficace façon d'analyser les structures du chalcogénure [47]. On peut voir des cubooctaèdres contenant des atomes de chalcogène et des atomes cationiques situés en face des faces triangulaires ce qui correspond à leur coordination tétraédrique. Les distances inter-atomiques chalcogène chalcogène sont légèrement supérieures par rapport à la somme de leurs rayons atomiques et les longueurs de liaison anion-cation sont raccourcies ($r_{\text{S}^{-2}} = 1.82$, $r_{\text{Cu}^{+1}} = 0.96$, $r_{\text{Zn}^{+2}} = 0.83$, $r_{\text{Sn}^{+4}} = 0.71$ [48]). Celui-ci confirme l'origine principalement ionique cationique-anionique des liaisons chimiques.

Table I.1. Paramètres de réseau cristallographique pour les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [45]

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	
SG	$I 2m$ (no. 121) 4
a (Å)	5.434(1)
$4d$ ($0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$)	0.5Cu+0.5Zn
$2a$ (0 0 0)	Cu
$2b$ (0 0 $\frac{1}{2}$)	Sn
$8i$ (x x z)	S ($x=0.75617(8)$, $z=0.87208(5)$)

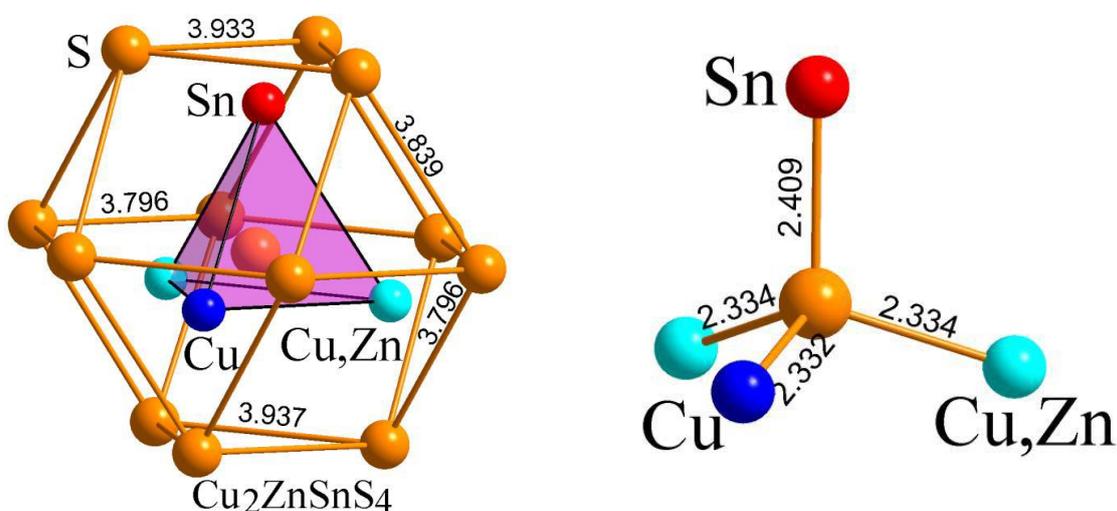


Figure I.8. Deuxième coordination entourant les atomes de chalcogène et les distances inter-atomiques au sein du groupe anionique du système $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

I.2.1.2. Propriétés optiques

Le CZTS utilisé dans les cellules solaires comme couches absorbantes a une bande interdite directe dans la plage de 1,4 à 1,5 eV, ce qui est d'une efficacité presque optimale au sommet du spectre solaire. De plus, il a un coefficient d'absorption élevé (10^4 cm^{-1}) dans la région visible. Le coefficient d'absorption α peut être calculé à partir de la mesure expérimentale de la réflectance R et de la transmittance T en utilisant la relation I.1:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{x} \ln \left(\frac{1 - R(\lambda)}{T(\lambda)} \right) \quad (\text{I. 1})$$

Où, x est l'épaisseur du film. De plus, la bande interdite d'énergie peut être calculée en extrapolant la droite de l'absorption au carré $(\alpha hv)^2$ par rapport à l'énergie du photon incident (hv) en utilisant l'équation I.2. Ceci est communément appelé un tracé Tauc.

$$(\alpha hv) = c(hv - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I. 2})$$

Où, C est une constante, hv est l'énergie photonique incidente et E_g est la bande interdite d'énergie [49]. Ceci est une conséquence de la dépendance énergétique de la densité des états.

I.2.1.3. Propriétés électroniques

La valeur optimale de (E_g) dépend de plusieurs facteurs. Du point de vue de l'absorption des photons, il est préférable d'avoir une valeur de (E_g) relativement réduite, permettant d'absorber un spectre plus large (plus grandes longueurs d'onde). Il en résulte un courant plus important délivré par la cellule solaire (J_{sc}). Cependant, c'est la valeur de (E_g) qui détermine la tension maximale délivrée par la cellule. Afin de maximiser le rendement de conversion, il est donc nécessaire d'obtenir un compromis idéal entre courant et tension. La plupart des résultats expérimentaux publiés dans le domaine des cellules CZTS montrent que les meilleurs rendements sont obtenus avec un gap d'environ 1.5 eV [50].

La connaissance des défauts d'un semi-conducteur utilisé comme matériau absorbant de 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.

Remarque: Quand un atome de nature Y est remplacé par un atome de nature X, la notation Xy est utilisée. Ainsi par exemple Cu_{Zn} correspond au remplacement d'un atome de zinc par un atome de cuivre, et VCu correspond à une lacune de cuivre.

Dans le matériau CZTS, divers défauts ponctuels intrinsèques peuvent se former, y compris des défauts anti-sites (Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , Sn_{Zn} , Zn_{Sn} et Cu_{Sn}), des lacunes (V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} et V_{S}) et des défauts interstitiels tels que (Cu_i , Zn_i , S_i et Sn_i). Ces défauts peuvent être accepteurs ou donneurs, peuvent être situés à un niveau peu profond ou plus profond dans l'énergie de bande interdite et agir comme centre de recombinaison qui affecte les propriétés opto-électriques du film et les performances de l'appareil.

Le calcul théorique de la formation de défaut dans le composé de kesterite, tel que cité dans la littérature [52]. La valeur des niveaux d'ionisation de défaut intrinsèque dans l'énergie de bande interdite de différents défauts qui peuvent apparaître dans le CZTS est rapporté par Chen et al. [53], sont illustrés dans la figure I.9 [51]. De plus, la lacune V_{Cu} est le défaut d'accepteur peu profond, situé juste au-dessus de la bande de valence, tandis que l'anti-site Cu_{Zn} est situé à un niveau avec une formation d'énergie égale à 0,12 eV avec l'énergie de formation la plus faible. Ce résultat a été confirmé expérimentalement dans [53,54]. En outre, il existe des complexes de paires de défauts auto-compensés tels que $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]$ 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 [53].

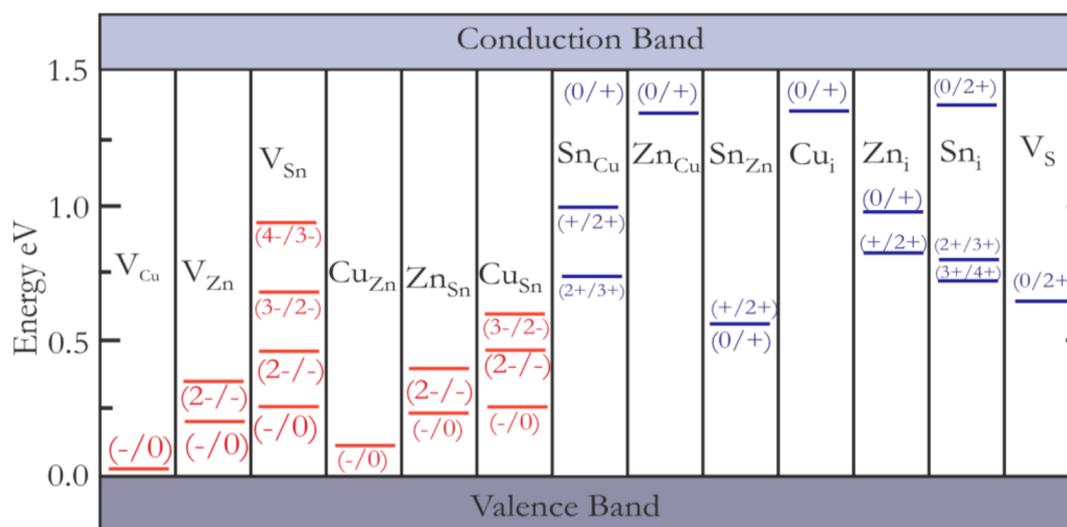


Figure I.9. Valeurs théoriques des énergies de transition électronique des principaux défauts cristallins dans le CZTS. Les valeurs entre parenthèses indiquent les variations d'état de charge correspondant à chaque niveau. D'après [51].

I.2.1.4. Propriétés électriques

Plusieurs chercheurs ont étudié les propriétés électriques du CZTS, notamment l'identification et la caractérisation des défauts dans ce matériau. La littérature a montré que la

composition des couches de CZTS ainsi que les techniques de leur élaboration influent sur les valeurs de la conductivité électrique et de la mobilité des porteurs [55-58]. Le Tableau I.2 rassemble les propriétés électriques du composé CZTS préparé à l'aide de diverses méthodes, telles que le dépôt par faisceau d'ions [56] et la pulvérisation cathodique [57]. En général, ces films sont préparés sur des substrats isolants pour empêcher la conduction parallèle dans les mesures de l'effet Hall.

Tableau I.2. Propriétés électriques du matériau CZTS : résistivité, mobilité et densité de porteurs mesurées par l'effet Hall

Résistivité ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Mobilité μ (cm^2/Vs)	Densité de porteurs ($\text{p} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Référence
0.15	6.3	8.2×10^{18}	[56]
0.36	11.6	4.5×10^{17}	[56]
5.4	30	3.9×10^{16}	[57]

Il a été démontré que des cellules dont le matériau absorbeur CZTS possédant une densité de porteurs de l'ordre de 10^{16} - 10^{17} cm^{-3} , pouvaient présenter une très bonne performance de la cellule équivalente à celle des cellules basées sur du CZTS à une densité de porteurs élevée de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} [59].

I.2.2. Diagramme de phases

Le contrôle de la stabilité de la phase est un point central pour le développement des couches absorbantes CZTS de haute qualité. Le CZTS peut être synthétisé par réaction chimique à l'état solide à partir des précurseurs binaires Cu_2S , SnS_2 et ZnS ou à partir d'éléments purs. Dans le dernier cas de figure, la représentation du système quaternaire Cu-Zn-Sn-S est très complexe puisque les composés quaternaires exigent un diagramme à quatre dimensions en plus de la température qui est introduite comme variable supplémentaire.

Cependant, en tenant compte du fait qu'au cours de la synthèse, les composés binaires Cu_2S , SnS_2 et ZnS se forment avant la formation complète de la phase CZTS, on peut simplifier le problème en considérant un diagramme de phase pseudo ternaire dans lequel un équilibre parfait est supposé entre les métaux et le soufre. La figure I.10 présente les deux pseudo diagrammes ternaires possibles (en violet et en jaune) qu'on peut trouver dans le diagramme quaternaire Cu-Zn-Sn-S.

Le pseudo diagramme de phase Cu_2S , SnS_2 et ZnS (en violet) est généralement le plus utilisé lors des discussions sur les équilibres de phases dans le CZTS. Les équilibres de phases ont été étudiés par Oleksyuk et al. [61], qui ont présenté le diagramme de phase des échantillons CZTS synthétisés à partir d'éléments purs Cu-Zn-Sn-S, à une température de

670K (Figure I.10). L'analyse du diagramme de phase montre une étroite zone colorée en rouge localisé au centre. Cette région correspond à la présence de la phase unique du CZTS.

La variation de la stoechiométrie hors de cette région entraîne la présence de phases secondaires. Par conséquent, il est très difficile de synthétiser des composés CZTS dépourvus de phases secondaires. Les différentes phases secondaires susceptibles de se former pour toute déviation à la stoechiométrie sont représentées sur la Figure I.10.

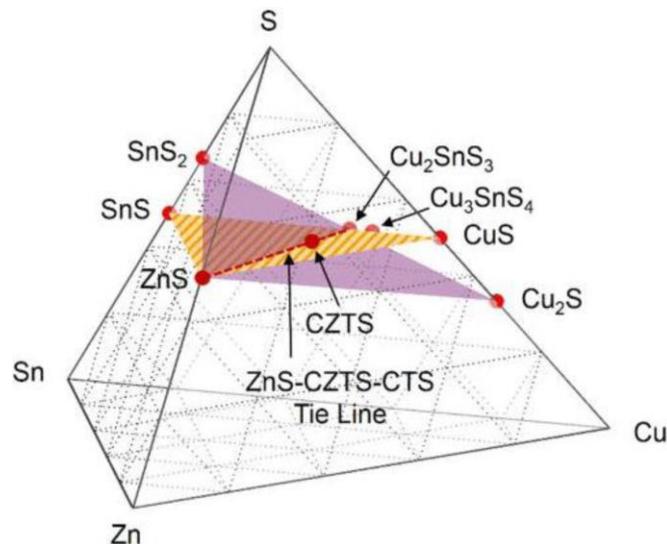


Figure I.10. Diagramme de phases du système $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [60]

Cette figure ne présente cependant pas de façon explicite toutes les phases secondaires susceptibles de se former. Sur la base des travaux menés par Olekseyuk et al. [61], et en supposant que la proportion atomique du soufre est de 50 %, Scragg et al. [62] ont présenté un diagramme de phase ternaire du système $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (Figure I.11) à l'équilibre à 670 K.

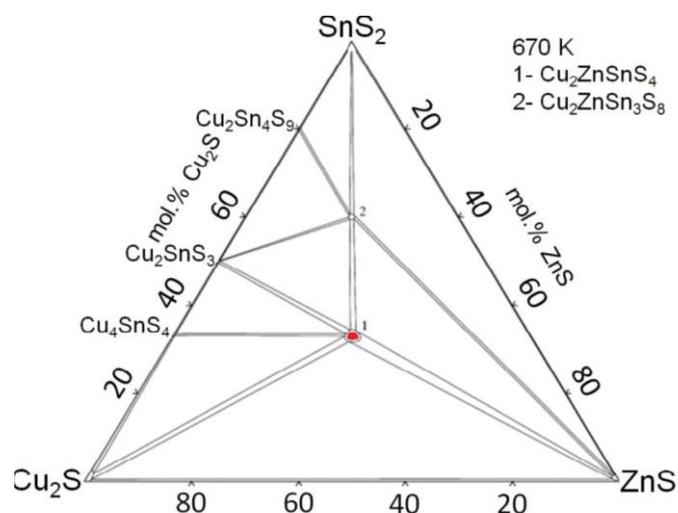


Figure I.11. Diagramme de phases pseudo-ternaire $\text{SnS}_2\text{-Cu}_2\text{S-ZnS}$ [61]

Les phases Cu-S et Cu-Sn-S sont néfastes dans les dispositifs photovoltaïques à base de couches minces CZTS. Ceci est dû au fait que ces phases secondaires sont fortement conductrices [63,64], ce qui peut conduire à des courts-circuits dans la cellule. Les phases Cu_xS généralement présentes dans les couches riches en cuivre et déficitaires en étain, sont des semi-conducteurs à faible gap optique et fortement dopés. Ils se comportent par conséquent comme un métal. Cette propriété peut engendrer des courts-circuits dans les cellules solaires si la taille des grains est importante.

Dans le cas des cristaux de petite taille, les phases Cu_xS ne shuntent par contre pas la cellule mais agissent plutôt comme des pièges pour les électrons et les trous en favorisant leur recombinaison et en réduisant le courant [65].

Les phases ternaires Cu-Sn-S abrégées **CTS** peuvent se former sous forme solide avec le CZTS. Elles se forment souvent dans les couches de CZTS déficitaires en zinc. Avec un faible gap optique et une conductivité élevée, le CTS a des propriétés métalliques similaires à celles de Cu_xS .

Pour les couches minces de CZTS ayant une composition chimique pauvre en cuivre et riche zinc, des **phases secondaires ZnS** sont souvent détectées. Le ZnS possède une large bande optique de 3,5-3,8 eV [66]. Il se comporte de ce fait comme un isolant. L'effet de cette phase, dans les cellules à base de CZTS n'est pas clair. En effet, en raison de la valeur très grande de son gap, la présence ZnS peut engendrer des régions isolantes dans l'absorbeur CZTS et réduire de ce fait les performances des cellules. D'autres travaux montrent par contre que la présence de la phase ZnS peut ne pas s'avérer nocive pour les cellules à base de CZTS [67,68]. Son effet dépendrait de sa localisation dans le matériau CZTS. T.Kato et al. [69] qui ont étudié les interfaces avant et arrière de la couche absorbante CZTS se sont rendu compte que la phase ZnS sécrétée à l'arrière du CZTS n'est pas nécessairement nuisible puisqu'elle peut aider à régler le problème d'alignement des bandes entre la couche tampon CdS et celle de l'absorbeur CZTS. Il a été ainsi remarqué que les cellules photovoltaïques dans lesquelles les phases ZnS sont détectées dans la partie arrière de la couche absorbante de CZTS présentent de meilleurs rendements.

Tableau I.3. Les phases secondaires du système Cu-Zn-Sn-S pour chaque matériau, région de stabilité, structure cristalline (hexagonale), énergie de bande interdite E_g et numéro de carte de référence XRD (ICDD) sont rapportées [69, 70].

Formule chimique	Minéral	stabilité	Structure	E_g (eV)	XRD card
CuS	Covellite	$T < 507^\circ\text{C}$	hexagonal	1.7	06-0464 75-2233
Cu ₂ S	Low-Chalcocite	$0^\circ\text{C} < T < 104^\circ\text{C}$	orthorhombic	1.18 [71]	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	Digenite	$72^\circ\text{C} < T < 1130^\circ\text{C}$	rhombohedra	1.8 [72]	47-1748 84-1770
Cu ₃₁ S ₁₆	Djurleite	$T < 93^\circ\text{C}$	orthorhombic	1.4	42-0564 83-1463
Cu ₇ S ₄	Anilite	$T < 75^\circ\text{C}$	orthorhombic		72-0617
2H-ZnS	Wurtzite		hexagonal	3.91	79-2204
ZnS	Sphalerite		cubic	3.54	05-0566 71-5975
α -SnS	Herzenbergite	$T_{\text{melt}} < 605^\circ\text{C}$	orthorhombic	1.3 [73]	83-1758 (Amm)
β -SnS		$T_{\text{melt}} > 605^\circ\text{C}$			73-1859 (Pbnm)
Sn ₂ S ₃	Ottemanite			1 [73]	75-2183
2H-SnS ₂	Berndtite	$T_{\text{melt}} = 870^\circ\text{C}$	hexagonal	2.2 [73]	23-0677 83-1705
4H-SnS ₂					21-1231
Cu ₂ SnS ₃		$T > 400^\circ\text{C}$	Cubic	0.96 [74]	
Cu ₂ SnS ₃		$T < 400^\circ\text{C}$	tetragonal	1.35 [74]	
Cu ₃ SnS ₄	Isostanite		orthorhombic	1.60 [74]	36-0218
Cu ₄ SnS ₆	Synthetic	$T_{\text{melt}} < 537^\circ\text{C}$	rhombohedra		36-0053
Cu ₂ ZnSnS ₄	Kesterite		tetragonal	1.5	26-0575

CHAPITRE II

Les couches minces de CZTS et
procédé Sol-Gel

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes réactions physico-chimiques du procédé sol-gel associé à la formation du gel et qui mènent à la génération du matériau désiré. Nous exposerons, aussi, les différentes techniques de déposition des couches minces de CZTS.

II. 1. Les couches minces

II. 1. 1. Définition d'une couche mince

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement, avec raison, le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnelle sera important. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

II.1.2. propriétés des couches minces

Une couche dite mince est un objet dont l'une des dimensions géométriques est très faible. Cela explique un rôle essentiel des interactions surfaciques dans l'établissement des propriétés physiques de ces objets. D'ailleurs, c'est la raison principale pour laquelle les propriétés physiques des couches minces diffèrent de manière significative de celles des corps massifs. L'aire totale des grains cristallins est supérieure à celle des deux faces d'une couche mince.

En général, les couches minces utilisées dans les applications pratiques sont polycristallines ; leur état est métastable, hors de l'équilibre et éloigné du minimum énergétique. D'un point de vue microscopique, elles se composent de grains cristallins enrichis par des défauts qui sont séparés par des zones enrichies par des impuretés. Les dimensions des grains cristallins sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche mince.

La microstructure des couches minces est extrêmement sensible aux propriétés chimiques et physiques du matériau mis en jeu lors de sa croissance, ainsi que des conditions physiques de dépôt à chaque étape d'évolution de la couche mince. En particulier, les propriétés des couches minces sont très sensibles à la nature du substrat sur lequel elle est formée. Cela explique, par exemple, le fait que des couches minces d'un même matériau et d'une même épaisseur peuvent présenter des propriétés physiques différentes sur des substrats de nature différente. L'épaisseur de percolation, au-delà de laquelle les îlots coalescent et la couche mince devient continue, varie essentiellement suivant la nature du matériau, la vitesse

du dépôt, la température du substrat, l'adhérence de sa surface.

II.1.3. Techniques de dépôt des couches minces de CZTS

Actuellement, plusieurs techniques d'élaboration de couches minces sont mises au point. Pour le CZTS, nous pouvons dissocier deux grandes catégories de techniques : les techniques sous vide par voie physique en phase vapeur telles que la pulvérisation cathodique [75-77], la co-évaporation [78] et l'ablation Laser [79], et les techniques à pression atmosphérique ou hors vide par voie chimique telles que l'électrodéposition [80], spraypyrolyse [81] et le dépôt sol-gel [82].

Les propriétés obtenues ainsi que les performances de la cellule photovoltaïque pour chaque technique d'élaboration sont aussi citées.

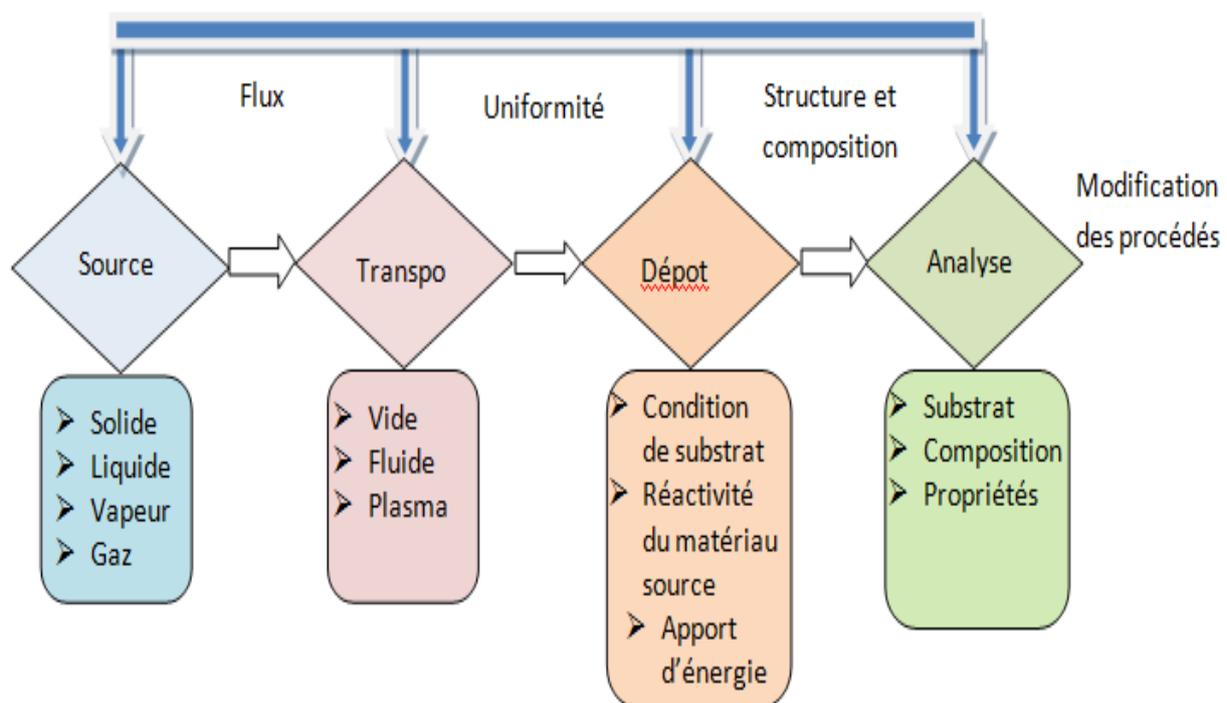


Figure II.1. Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [83]

Du diagramme ci-dessus (Figure. II.1) nous avons :

➤ **La source**

La source constitue le matériau de base du film mince à élaborer qui peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz.

➤ **Le transport**

Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des

ions positifs. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées.

➤ **Le dépôt**

Le dépôt du film est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les conditions de la surface du substrat

➤ **l'analyse**

La dernière étape dans le processus de fabrication est l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent l'optimisation du procédé d'élaboration utilisé.

En ce qui concerne les matériaux CZTS que nous avons étudié dans le cadre de cette thèse ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), plusieurs techniques d'élaboration sont utilisées pour les avoir sous forme de couches minces destinées à de multiples applications. Ces techniques peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques. Chacune de ces techniques présente des avantages et des inconvénients, le but étant de choisir la technique la plus adéquate en fonction de la nature ainsi que des propriétés du précurseur à utiliser.

II.1.3.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les dépôts physiques en phase vapeur consistent à utiliser des vapeurs qui proviennent d'un phénomène purement physique pour réaliser un dépôt sur substrats.

II.1.3.1.1 La technique de Pulvérisation cathodique

On peut utiliser cette technique pour déposer des couches CZTS sur de larges surfaces. Dans cette technique, le CZTS à déposer appelé matériau cible est introduit dans une enceinte à vide, sous forme d'une pastille de quelques millimètres d'épaisseur (cible composée de Cu_2S , ZnS et SnS_2 avec un rapport de 2:1.5:1 [84]) ou bien une pulvérisation simultanée de trois cibles : Cu , ZnS et SnS [77]. Le principe de fonctionnement consiste à arracher des atomes de Cu-Zn-Sn-S par l'intermédiaire d'un plasma. Ce dernier est obtenu grâce à une décharge électrique dans un gaz à faible pression qui est généralement de l'argon. Les ions du gaz constituant le plasma sont accélérés vers la cible par l'intermédiaire du potentiel appliqué, bombardant ainsi la cible et éjectant des atomes de cuivre, de zinc, d'étain et de soufre. Ces atomes sont éjectés dans toutes les directions de l'espace et une partie va se déposer sur un substrat placé en haut pour constituer la couche souhaitée. Le dépôt obtenu est soumis par la

suite à des traitements thermiques adéquats (sous atmosphère à base de Ar+S₂ (g) [84] ou bien N₂+H₂S [77, 85]) qui permettent d'obtenir la phase Cu₂ZnSnS₄.

Des couches CZTS déposées par cette technique présentent une taille de grains élevée, une énergie de gap de 1.45 eV et une composition pauvre en cuivre et riche en zinc et soufre (Cu/(Zn+Sn)= 0.87 et Zn/Sn = 1.15). Les cellules photovoltaïques fabriquées à base de ces couches atteignent des rendements de l'ordre de 6.7% [85]. Un nouveau rendement record de 9.2% a été annoncé par T. Kato et al. [86].

II.1.3.1.2. La technique de Co-évaporation

Parmi les avantages de cette technique, on peut citer; le contrôle facile de la vitesse d'évaporation des éléments et la possibilité de réaliser des couches très minces. Cette technique consiste simplement à chauffer par effet Joule les éléments Cu-Zn-Sn-S qui vont se déposer sur le substrat. Sur ce dernier, maintenu à une température comprise entre 400 °C et 600°C, sont déposées simultanément les sources élémentaires des différents précurseurs métalliques (cuivre, zinc, étain et soufre) [87]. Il a été constaté que plus la température est élevée, plus une amélioration de la croissance des grains est observée. Un rendement record de 8.4% a été atteint par le groupe IBM [78] sur une cellule à base de CZTS élaboré par cette technique.

II.1.3.1.3. La technique de Ablation Laser

La technique d'ablation Laser consiste à focaliser un faisceau Laser de forte intensité sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur un substrat. Ce processus nécessite de travailler sous ultravide. Un avantage considérable de cette technique est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions. En utilisant un Laser excimer de longueur d'onde 248 nm et une cible de CZTS sous forme d'une pastille (composée de Cu₂S, ZnS et SnS₂), la couche mince de CZTS est déposée sur un substrat placé en vis-à-vis de la cible [88]. Mohalkar et al. [79] ont étudié l'effet de la composition chimique de la pastille CZTS sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques. Un rendement de 4.3% est obtenu avec un rapport de la composition chimique Cu/(Zn+Sn).

Ces techniques sous vide bien qu'attractives utilisent des chambres réactionnelles, ce qui nécessite des équipements lourds, complexes et très onéreux. De plus, ces méthodes sont de forts consommateurs en termes d'énergie et matériaux.

Diverses techniques de dépôt chimiques par phase liquide, ne nécessitant pas de travailler sous vide, ont pu être développées. Elles sont souvent classifiées sous l'appellation "non vacuum methods". Plusieurs articles résument ces techniques d'élaboration hors vide sur

les composés Kesterites, plus particulièrement le matériau CZTS [80, 81]. Ces techniques peu coûteuses qui ont fait l'objet de nombreuses études référencées, susciteront notre intérêt et seront décrites dans la suite de ce manuscrit.

II.1.3.2. Les Dépôt par voie chimique

Dans ce type de techniques le matériau déposé résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule. En fonction de la nature de la source (précurseurs) utilisée le dépôt par voie chimique peut se réaliser en milieu de gaz réactif ou en milieu liquide.

II.1.3.2.1. Les Dépôt par voie chimique en milieu de gaz réactif

II.1.3.2.1.1. Techniques de dépôt en phase vapeur chimique (CVD: Chemical Vapor Déposition)

Le dépôt en phase vapeur chimique CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode dans laquelle les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer (espèces de réactants contenant les matériaux à déposer) sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur au niveau du substrat chauffé

II.1.3.2.2. Les Dépôt par voie chimique (CVD) liquide

II.1.3.2.2.1. La technique du l'Electrodéposition

L'électrodéposition est une technique industrielle largement répandue pour le dépôt de métaux ou d'alliages métalliques, avec des applications variées allant des traitements anticorrosion sur grande surface aux industries électroniques de pointe (dépôt de cuivre sur puces, têtes magnétiques, etc.) [89].

Dans certains secteurs industriels clés comme le photovoltaïque, la production des cellules solaires à base des matériaux absorbeurs CIGS et CdTe/CdS a été démontrée sur une échelle commerciale [90].

L'électrodéposition est une technique de dépôt de couches minces en phase liquide qui se fonde sur des réactions électrochimiques provoquées par une source de courant externe.

Cette technique nécessite trois électrodes (une électrode de travail, substrat à surface conductrice sur lequel est réalisé le dépôt, une contre électrode pour le passage du courant et une électrode de référence, typiquement utilisée pour contrôler le potentiel appliqué au substrat), un potentiostat, un bain chimique et un ordinateur pour piloter la manipulation.

II.1.3.2.2. La technique du Spray pyrolyse

Une solution de deux ou plusieurs composés réactifs vaporisés puis projetée à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation thermique de la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat. L'expérience peut être réalisée soit à l'air soit sous atmosphère contrôlée.

Cette technique a été utilisée pour des dépôts des couches sur des surfaces importantes dans le cas des cellules photovoltaïques [81] ou d'écrans plats [91].

II.2. sol-gel

II.2. 1. Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une méthode d'élaboration d'oxydes utilisant les intermédiaires réactionnels "sol-gel". Elle permet la synthèse d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité a rendu ce procédé très attractif dans plusieurs domaines d'applications : couches optiques et protectrices [92], les membranes [93], les matériaux ferroélectriques [94], les matériaux électro-optiques [95], les capteurs [96], les guides d'ondes optiques [97]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser la chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux purs et stœchiométriques.

II.2.3. Le système sol-gel

Dans la figure II.2 les principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel sont comme suit [98]:

- A. La dissolution partielle des alkoxydes métalliques dans un solvant. L'ajout d'eau favorise l'hydrolyse et les réactions de polymérisation;
- B. La formation d'oligomères et des polymères en solution;
- C. L'obtention d'un gel résultant de l'augmentation de la viscosité pendant un temps de gélification " t_{gel} ";
- D. Le vieillissement du gel: Lorsque " t_{gel} " augmente et devient plus important, le gel devient plus dense conséquence d'une "synérèse" (expulsion du solvant).

Enfin, le séchage du matériau conduit à différents formation de :

- Xérogel (E): C'est un gel qui durcit en se compactant après un séchage dans des conditions douce, (formation des verres et céramiques denses);
- Aérogel (F); C'est un gel très peu compact où le solvant peut être évaporé dans des conditions supercritiques dont la vitesse d'évaporation est importante et constante;

- Films Xérogel (G et H): C'est une étape dont il est possible de répandre le sol sur une surface pour former les films Xérogels en couches minces.

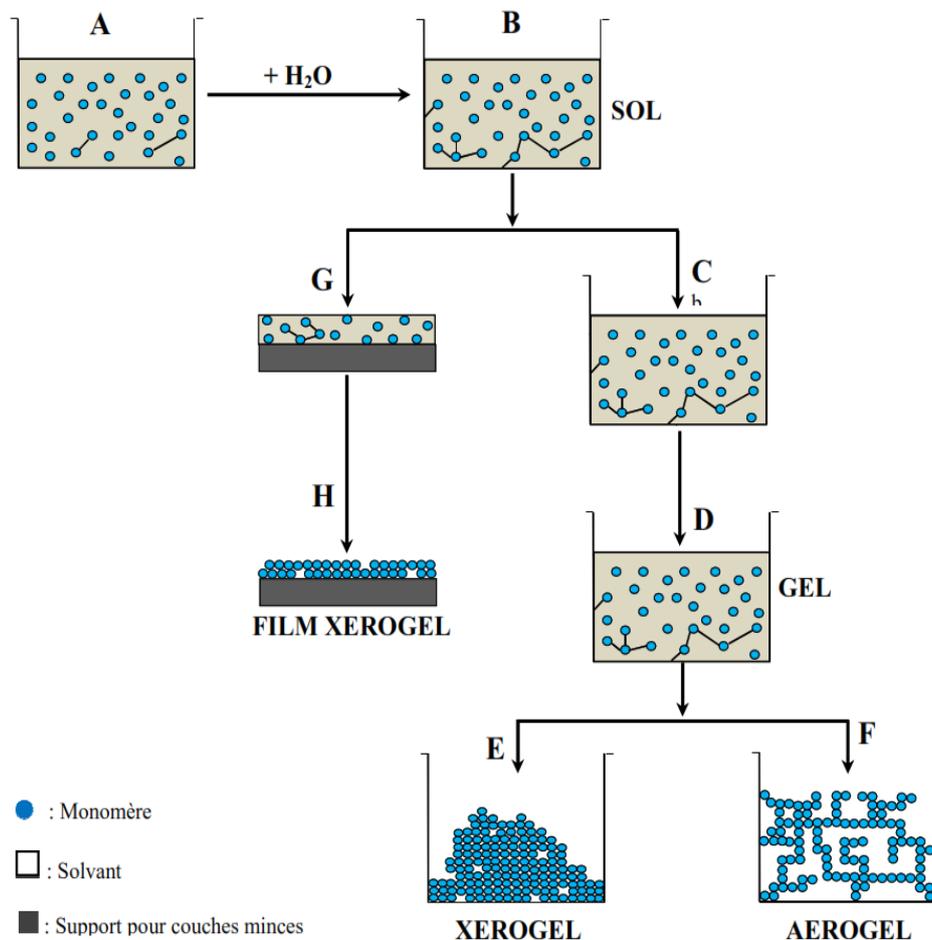


Figure II.2. Principales étapes de synthèse d'un matériau par voie sol-gel [98]

II.2.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions

La structure finale et les propriétés d'un gel sont déterminées par les réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours du dépôt, du séchage et du recuit. Autrement dit, les caractéristiques du gel obtenu en résultent des cinétiques relatives de l'hydrolyse et de condensation. Les vitesses de réaction dépendent de plusieurs paramètres, dont il faudra tenir compte lors de la mise en œuvre du procédé tels que:

II.2.4.1. la température

Elle est l'un des plus importants facteurs affectant la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation lors de la préparation du sol. Plus la température est élevée plus les réactions chimiques sont rapides.

II.2.4.2. Type et concentration en alkoxyde

Ce choix dépend de la réactivité d'un alkoxyde (ou précurseur) et du type d'échantillon à élaborer. Afin de ne pas retarder les réactions, il faut que la concentration dans le sol soit importante, car plus elle est faible plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes par rapport aux autres [99].

II.2.4.3. Le solvant

Les alkoxydes sont en général difficilement hydrolysables dans l'eau. Il est donc nécessaire de les mélanger dans un solvant commun avec l'eau dans la présence d'un catalyseur. Et afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants, susceptibles de modifier les cinétiques de réaction, il est préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alkoxyde. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [100].

II.2.4.4. Le pH du sol (choix du catalyseur)

Compte tenu des mécanismes qui contribuent à la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. Le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, favorise l'hydrolyse puisqu'il facilite la substitution des groupes -OR par OH^- , tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal (M) électro-négatif, favorise la condensation en privilégiant la formation de liaison M-O-M. En résumé, un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation [101].

La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques [101].

II.2.5. Mécanismes réactionnels

Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes [102] :

- ✓ L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- ✓ La condensation-polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

II.2.5.1. L'hydrolyse

L'hydrolyse est une substitution d'un ligand -OR par un ligand -OH accompagnée, à la fois, d'une consommation d'eau et une libération d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation [103].

La réaction d'hydrolyse est facilitée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique, de

nature organique ou inorganique.

II.2.5.2. La condensation

Lors de l'hydrolyse, le groupe hydroxyle formé est meilleur nucléophile que le groupe alkoxyde. A cet effet, le groupe hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont "métalloxane" (M-O-M) avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal [104]. Dans ce cas, deux mécanismes entrent en concurrence: l'alcoxolation et l'oxolation.

II.5.3. La transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui des monomères qui s'agglomèrent par condensation pour former des particules puis des amas de particules, dont la taille croît avec le temps, et enfin des agrégats (Figure. II.3).

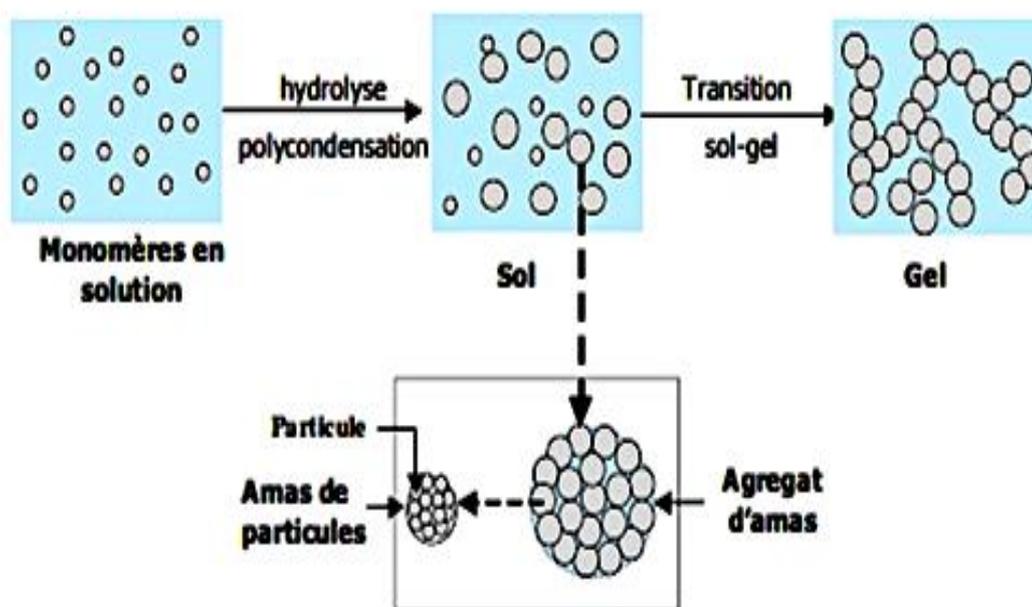


Figure II.3. Schématisation des étapes de formation de gel [105]

Cette évolution structurale, s'accompagne de modifications du comportement rhéologique de la solution. Lorsque l'un de ces amas atteint la dimension du contenant réactionnel, la viscosité devient infinie et le sol ne s'écoule plus si on renverse le récipient qui le contient. C'est à ce moment précis qu'on considère que le gel est formé. Cet instant caractérise le temps de gélification (t_g) (Figure. II.4).

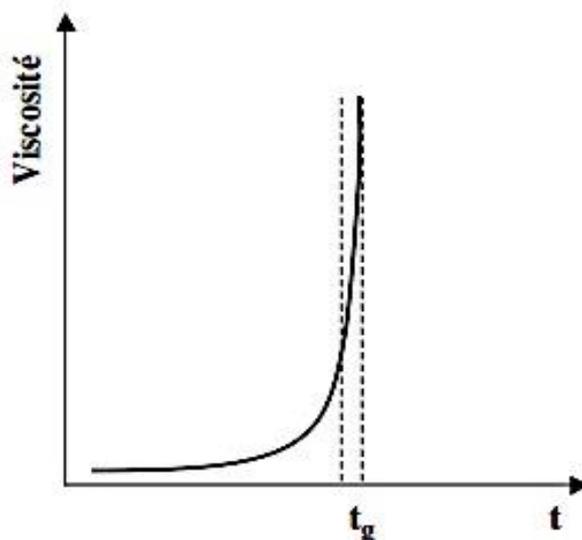


Figure II.4. Schéma de l'évolution de la viscosité d'un gel au cours de la transition sol-gel (t_g) [105]

II.6. Le vieillissement des gels

Au cours de la transition sol-gel, le gel contient encore une fraction non négligeable de groupements réactifs M-OH voisins qui peuvent condenser entre eux. La flexibilité des chaînes de silice favorise également la condensation entre groupements initialement éloignés (Figure.II.5) [105].

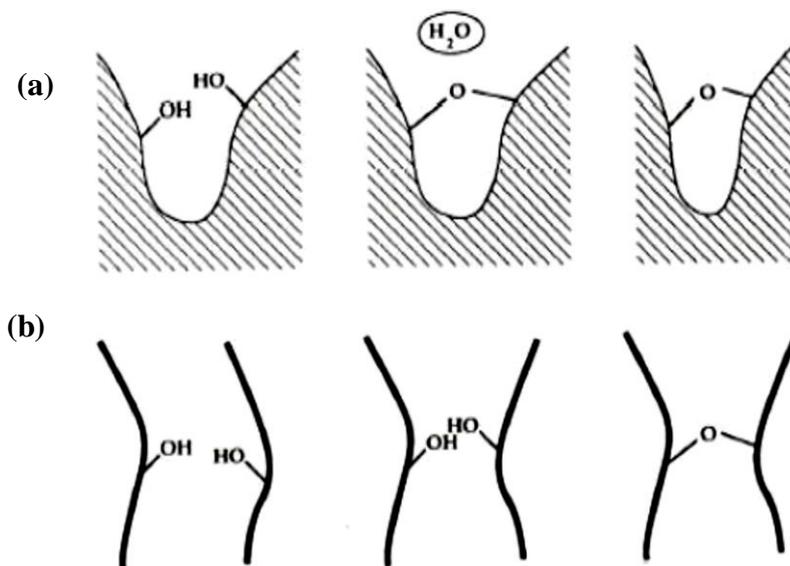


Figure II.5. Représentation des phénomènes de synerèse :
 a) condensation entre groupements réactifs proches, b) condensation entre groupements réactifs initialement éloignés [105]

II.7. Les différentes techniques de dépôt

L'utilisation de solutions aptes à subir une transition sol-gel décrites précédemment permet l'élaboration de couches minces nanométriques. Cette variation d'épaisseur est possible grâce à la souplesse du procédé. L'élaboration de couches minces par la voie sol-gel permet la fabrication de :

- ✓ Films protecteurs et films antireflets;
- ✓ Films conducteurs (Oxydes Transparents Conducteurs).

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches minces sur un substrat donné. Le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telles que sa géométrie ou sa taille. Les méthodes présentées dans cette section sont les plus utilisées aux laboratoires et industriellement [106].

II.7.1. Le spin-coating ou centrifugation

Cette méthode a l'avantage d'être facilement mise en œuvre et elle consiste à centrifuger une solution déposée en excès sur un substrat. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (quelques cm^2) [107]. Cette technique de dépôt se subdivise selon le schéma figure. II.6 :

- le dépôt de la solution;
- le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support;
- la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme;
- l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

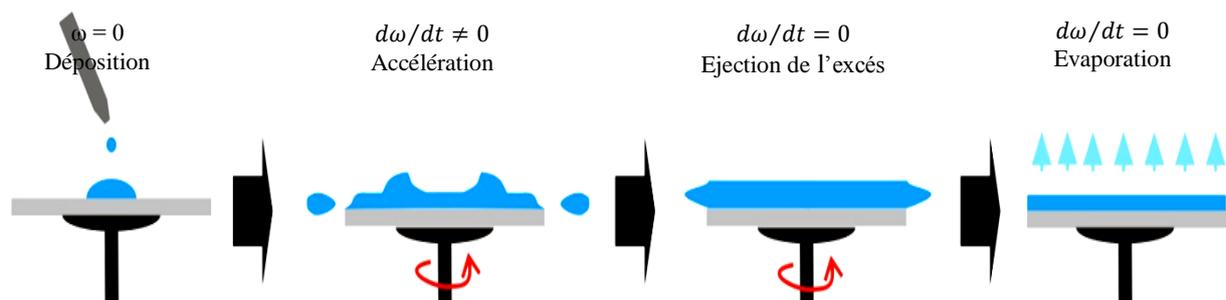


Figure II.6. Dépôt de couches minces par centrifugation : les quatre étapes du dépôt (ω : Représente la vitesse de rotation du substrat) [108]

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé. L'épaisseur est alors donnée par l'équation suivante (Eq. II. 1) [109]:

$$h = c. \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3} \quad (\text{II. 1})$$

Avec :

e : la vitesse d'évaporation;

η : la viscosité de la solution;

ω : la vitesse de rotation;

ρ : la densité de la solution.

Il est donc possible pour une solution donnée, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

II.7.2. Le roll-coating ou l'enduction laminaire

On fait défiler le substrat sur un rouleau, dont une partie baigne dans la solution. Ce procédé permet le traitement de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.

II.7.3. Le spray-coating ou l'aérosol-gel

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et à l'amener jusqu'au support où il se dépose.

Cette technique est intéressante pour recouvrir des objets à surfaces complexes. Cependant son utilisation est plus difficile à mettre en œuvre pour des grandes surfaces. Pour cette raison, une variante consiste à utiliser un pistolet de peinture (ou aérographe) pour le dépôt. Les conditions d'utilisation sont, dans ce cas, proches d'une cabine de peinture pour les carrosseries.

II.7.4. Le dip-coating ou trempage-tirage

La technique dip-coating ou trempage-tirage consiste à immerger le substrat dans la solution contenant le "sol" et à le retirer dans des conditions contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'une couche uniforme et poreuse [110].

II.8. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel

Comme dans n'importe quelle technique d'élaboration de couches minces, la méthode sol-gel présente aussi des avantages et des inconvénients :

II.8.1. Avantages du procédé sol-gel

- La haute qualité optique, le contrôle de la composition et de la microstructure du matériau utilisé dans des applications diverses;
- Les films obtenus par voie sol-gel présentent une grande homogénéité de composition. car les précurseurs sont dispersés en solution;
- La méthode sol-gel offre la possibilité d'introduire des dopants (oxydes de métaux de transition, de terres rares, nanoparticules,.....) sous la forme de composés solubles de type organométallique ou de sels inorganiques;
- Les températures généralement utilisées dans ce procédé sont plus basses que celles utilisées dans les autres méthodes;
- Le procédé sol-gel permet le dépôt de films de composition et d'épaisseur différentes et l'utilisation de substrats de nature diverse ;
- Taille et forme de l'objet quelconque;
- Simple et faible coût;
- Indépendance du solvant ou des propriétés de la solution;
- Atmosphère facilement contrôlable.

II.8.2. Inconvénients du procédé sol-gel

- La toxicité de certains précurseurs,
- Réactivité des précurseurs vis-à-vis de l'humidité;
- Temps de procédé souvent long;
- Grande quantité de la solution est nécessaire;
- problème de contamination ainsi que le revêtement sur les deux côtés du substrat.

II.9. Avantages et inconvénients de la technique de dépôt utilisée (dip-coating)

II.9.1. Les avantages de la technique trempage-tirage (dip-coating)

En plus des avantages du procédé sol-gel, la technique dip-coating (trempage-tirage) présente d'autres avantages importants que nous décrivons ci-dessous :

- Taille et forme de l'objet quelconque;
- Simple et faible coût;

- Indépendance du solvant ou des propriétés de la solution;
- Atmosphère facilement contrôlable.

II.9.2. Les inconvénients de la technique trempage-tirage (dip-coating)

Malgré les avantages qui caractérisent la technique de dépôt utilisée (dip-coating), on compte quelques inconvénients:

- Grande quantité de la solution est nécessaire;
- problème de contamination;
- Revêtement sur les deux côtés du substrat.

En résumé, Nous avons présenté dans ce chapitre le procédé sol-gel ainsi que l'influence des différents paramètres intervenant dans ce procédé. Nous avons reporté plusieurs études de la littérature mettant en évidence l'influence du catalyseur utilisé, le solvant ainsi que la concentration en eau dans le milieu sur la structure du réseau obtenu.

Nous avons, aussi, présenté les différentes techniques de dépôt qui servent à obtenir des couches minces nanométriques ainsi que les avantages et les inconvénients de la technique dip-coating choisie.

CHAPITRE III

Élaboration et techniques de
caractérisation

La première partie de ce chapitre sera consacrée à une description détaillée de toutes les étapes suivies pour la réalisation des dépôts de couches minces de CZTS en utilisant la méthode du sol-gel par les procédés de trempage-tirage, la deuxième partie sera dédiée à la description des différentes techniques utilisées pour la caractérisation des couches minces élaborées.

III.1. L'élaboration des couches minces

III.1.1. Préparation de la solution de trempage

La solution de CZTS a été préparée en dissolvant du chlorure de cuivre hydraté $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2 mmol), du chlorure d'étain dihydraté $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol), du chlorure de zinc hydraté $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) et de la thiourée $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (4 mmol) dans 40 ml de 2-méthoxyéthanol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) comme solution de précurseur. Tous ces composants ont été agités à 70°C pendant 2 heures et la solution a été stabilisée avec de la monoéthanolamine (MEA) ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$). Au final, le produit final était transparent avec une couleur jaunâtre et la solution a été stockée dans l'obscurité à 20°C pendant 3 jours.

La solution préparée dans le cadre de ce travail, possède un rapport molaire des précurseurs $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn}:\text{S} = 2:1:1:4$ afin de former un composé proche de la stoechiométrie. Le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ est obtenu selon la réaction suivante :

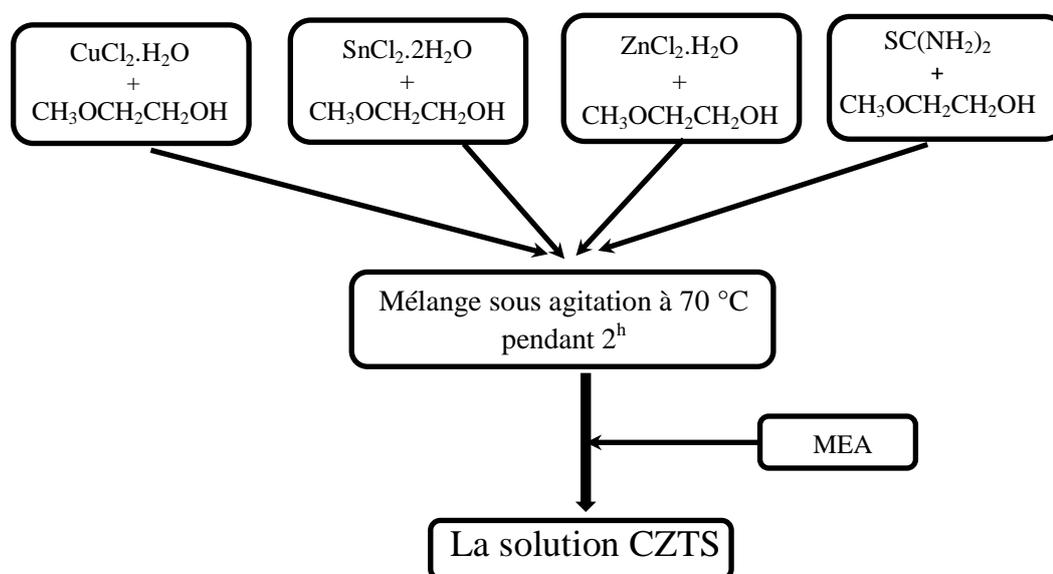
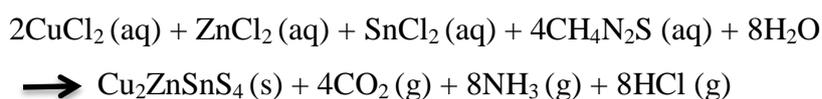


Figure III.1. Organigramme représentant les différentes étapes de préparation de la solution de CZTS

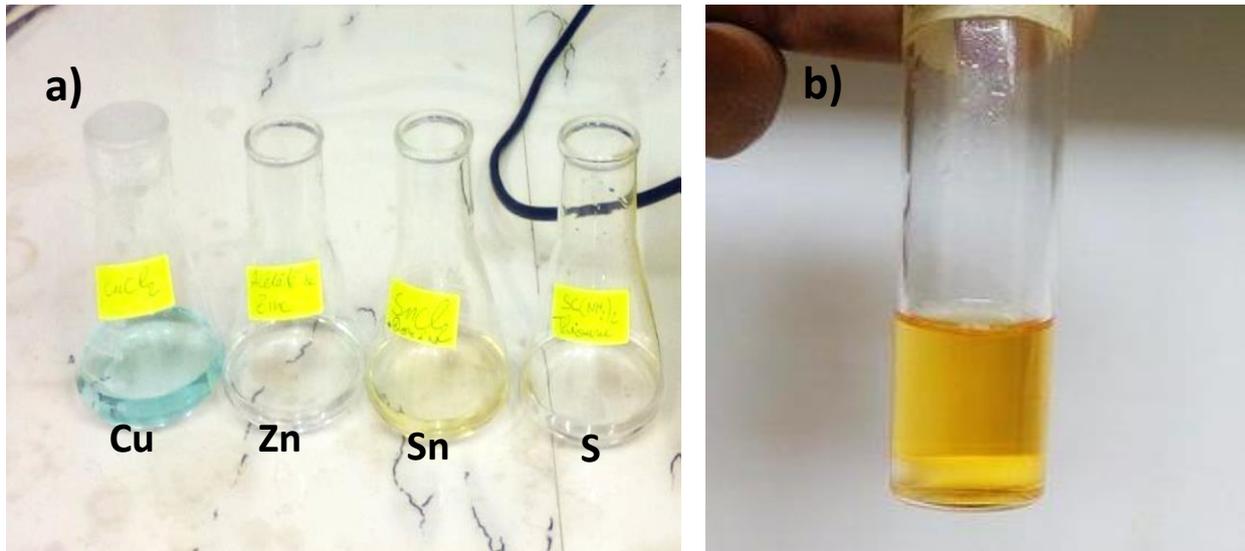


Figure III.2. Une image représentative des précurseurs (a) et de la solution finale de CZTS (b).

III.1.2. Préparation des substrats

a) Substrats en verre

Les substrats sont des lames de verre de surface 1.5×2 cm et d'épaisseur égale à 1 mm, découpés par un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû en plus du critère économique, à deux autres raisons :

Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adapte bien pour leur transparence ;

Après le dépôt, l'échantillon va subir un refroidissement de la température de dépôt jusqu'à la température ambiante (~ 25 °C) ce qui peut causer des tensions entre les deux matériaux constituant l'échantillon. Dans notre cas, le problème ne se pose pas car leurs coefficients de dilatation sont très proches, d'où une minimisation des contraintes sur l'interface. Signalons que l'augmentation de la température du substrat entraîne l'augmentation des contraintes. Ceci est lié à la contrainte compressive causée par la différence entre les coefficients de dilatation du substrat et du matériau déposé.

b) Nettoyage des substrats

Afin d'obtenir des dépôts de bonne qualité, la propreté et de l'état du substrat s'avère très importante : il faut, par conséquent, éliminer toute trace de graisse, de poussière et vérifier 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 ainsi qu'à son homogénéité. Le processus du nettoyage des substrats utilisés dans les différents dépôts des films CZTS souhaités se résume comme suit:

- Lavage avec un détergeant ;
- Rinçage avec de l'eau ;
- Lavage dans l'eau distillée dans un bain à l'Ultrason ;
- Lavage dans le méthanol dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et les impuretés collées à la surface ;
- Rinçage à l'eau ultra-pure puis les immergés dans un bain contenant de l'éthanol ;
- Nettoyage et séchage à l'aide d'un séchoir ;
- Une fois ce processus achevé, nos substrats, de verre, seront prêt pour le dépôt des films.

III.1.3. Le dispositif d'élaboration des couches minces

Afin d'élaborer des couches minces, nous avons utilisé la technique trempage-Tirage. Cette dernière est basée sur le principe d'immerger le substrat dans la solution préparée au préalable puis le retiré avec une vitesse constante après deux minutes de maintien dans le sol. On ne retire le substrat que si la solution est stable, afin éviter la formation de vaguelettes. Nous laissons notre échantillon immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils.

Comme nous pouvons le voir, la figure III.3 illustre les différentes étapes de la formation d'une couche mince par trempage-retrait. Dans notre cas, un dispositif approprié a été réalisé et conçu au sein de notre laboratoire (figure III.4).

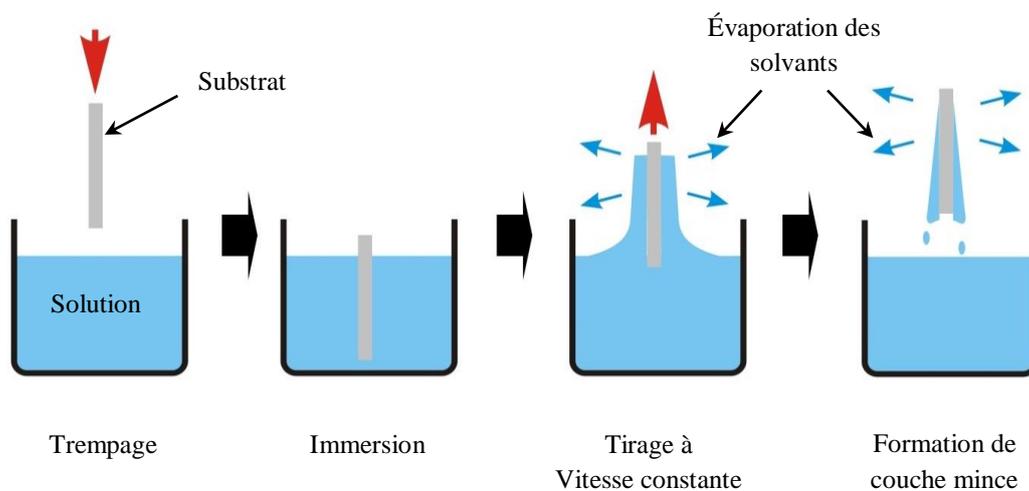


Figure III.3. Les différentes étapes de la formation d'une couche mince par la méthode de trempage- tirage (dip-coating)

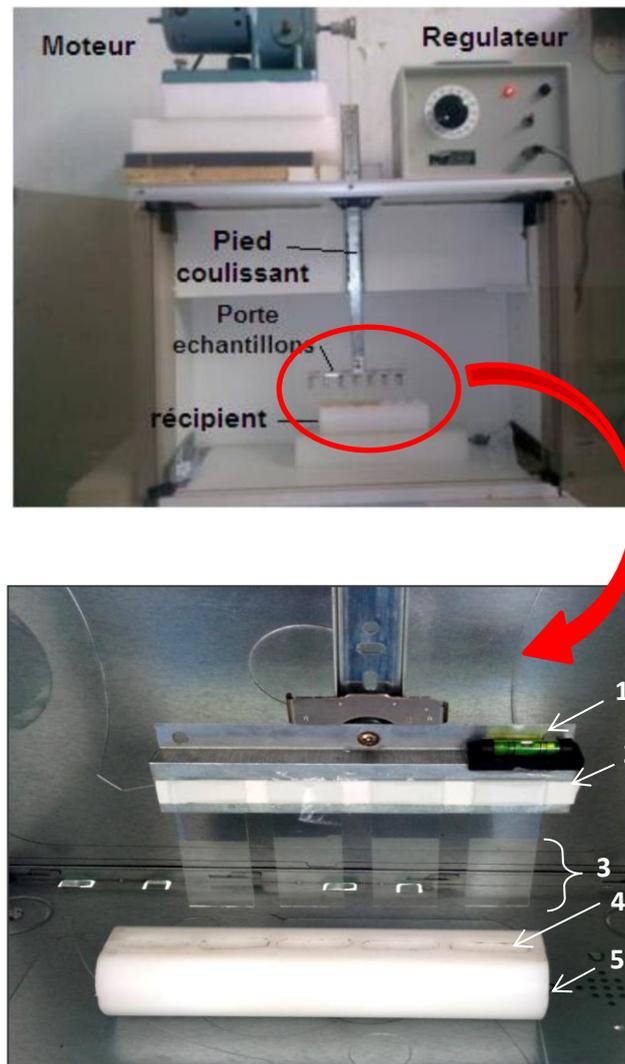


Figure III.4. Dispositif de dépôt des couches minces

- 1- niveau pour assurer le substrat horizontal
- 2- porte substrat
- 3- la couche de CZTS
- 4- Solution de CZTS
- 5- Porte solution

III.1.4. Le traitement thermique

III.1.4.1. Le séchage

Après chaque dépôt, chaque couche mince obtenue subit un séchage. Ce dernier présente une étape très importante dans l'obtention de films bonnes qualités. Lors du séchage le solvant interstitiel, situé à l'intérieur des pores, s'évapore alors qu'une interface liquide-vapeur apparaît au niveau de la surface d'évaporation. Cela génère des tensions capillaires P_{cap} qui sont

inversement proportionnel à la taille des pores (Figure III.5). Par ailleurs, plus le diamètre des pores est faible plus ces forces capillaires sont importantes et peuvent détruire les pores allant même jusqu'à l'effondrement de la structure [111]. Lors de notre étude, le séchage des couches élaborées s'effectue à 110 °C pendant 2 minutes.

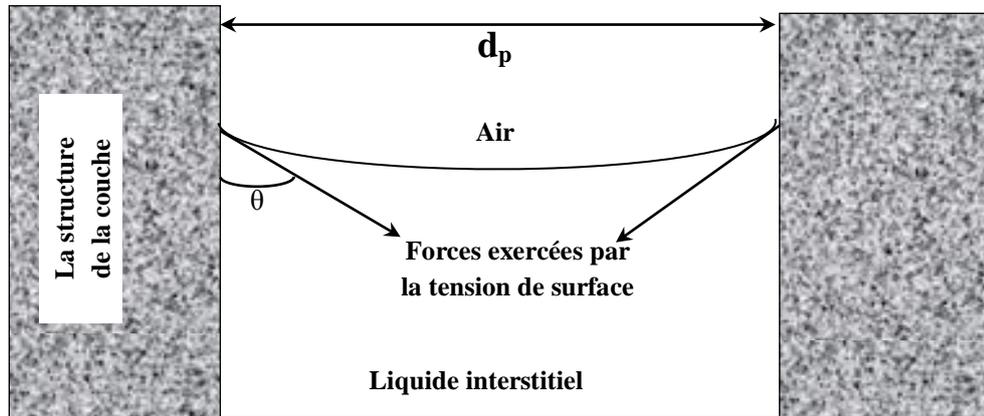


Figure III.5. Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage

Ces forces sont données par l'équation de Laplace-Young (Eq. III.1):

$$P_{cap} = -\frac{2\gamma_{LV}}{r_m} = -\frac{4\gamma_{LV} \cos \theta}{d_p} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

- θ : Angle de mouillage (rad) ;
- γ_{LV} : La tension de surface liquide-vapeur ($\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$) ;
- r_m : Le rayon du ménisque (m) ;
- d_p : Le diamètre des pores, qui est supposé cylindrique (m).

Si avant la fin du processus d'évaporation les pores se renferment complètement, des fissures peuvent apparaître au cours du séchage. Ces fissures sont attribuées à deux mécanismes ; qui sont:

III.1.4.1.1. Contraintes mécaniques

Selon la loi de Darcy (J) (Eq. III.2), les contraintes mécaniques générées sont dues, d'une part, à un gradient de pression dont la surface du gel est soumise à une contrainte mécanique (σ) qui augmente si la perméabilité du milieu diminue (Eq. III.3), et d'autre part, celles-ci deviennent importantes avec la vitesse d'évaporation. Alors qu'au cours du séchage les gels risquent de se fissurer sous l'effet de ces contraintes.

$$J = -\frac{D}{\eta} \cdot \nabla P \quad (\text{III.2})$$

Avec :

- J : Le flux de liquide à travers le milieu poreux (m.s^{-1}) ;
- D : La perméabilité du milieu poreux (m^2) ;
- η : La viscosité du liquide (Pa.s) ;
- ∇P : gradient de pression dans la phase liquide (N.m^{-3}).

$$\sigma \approx l \cdot \eta \cdot \frac{J}{D} \quad (\text{III.3})$$

D’où :

- σ : Contrainte créée par le gradient de pression (N.m^2) ;
- l : dimension caractéristique du gel (m).

III.1.4.1.2. Relaxation

Au cours de l'évaporation du solvant, le film se densifie et donc les tensions capillaires peuvent être compensées. Autrement dit, la rigidité et la résistance à la compression augmentent jusqu'à satisfaire cette compensation. Dans ce cas, il existe des pores vides qui ne se sont pas détruits et qui peuvent servir d'éventuelle évacuation pour les solvants emprisonnés au cœur du gel. La couche externe du gel se trouve alors relaxée et les risques de fissuration sont alors importants [112].

III.1.4.2. Le recuit

L'obtention d'un bon matériau nécessite l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ ainsi que la densification du film. Pour cela, le recuit de l'échantillon réalisé est une étape indispensable pour la transformation du matériau, qui constitue la couche mince. L'une des spécificités essentielles du recuit est l'élimination des groupements organiques Alkyles (-OR-) qui n'ont pas été éliminés au cours du séchage. Lors du recuit, la fermeture des pores s'accélère et le matériau subit des contractions. Ces dernières sont responsables de l'apparition des contraintes mécaniques dans le film déposé.

Dans la première partie de notre travail nous avons élaboré plusieurs paramètres qui ont été optimisés : la vitesse de tirage, le recuit, le nombre de couches; et ce afin d'obtenir un matériau de qualité ayant des propriétés optiques et structurales optimales.

Dans la deuxième partie de notre travail nous avons élaboré deux séries distinctes de couches minces CZTS:

1. **La première série** qui est obtenue à partir de préparation des films minces CZTS a été réalisée par la technique de trempage- tirage. Une fois les substrats nettoyés, les films CZTS ont été enduits par immersion à la vitesse de retrait de $0,825 \text{ cm}\cdot\text{sec}^{-1}$, puis séchés à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 minutes. Il convient de mentionner que le dépôt et le séchage doivent être répétés plusieurs fois jusqu'à obtenir l'échantillon souhaité. Enfin, les échantillons obtenus subissent un recuit à différentes températures du substrat ($200 \text{ }^\circ\text{C} - 500 \text{ }^\circ\text{C}$) dans un tube de quartz sous vide ($0,1 \text{ Pa}$) pendant 60 minutes. (Voir la figure III .6).
2. **La deuxième série** est obtenue à partir des mêmes étapes de la première série de préparation de couches minces, mais les échantillons obtenus subissent un recuit à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ dans un tube de quartz sous vide ($0,1 \text{ Pa}$) pendant 5, 15, 30 et 60 minutes. (Voir la figure III .6).

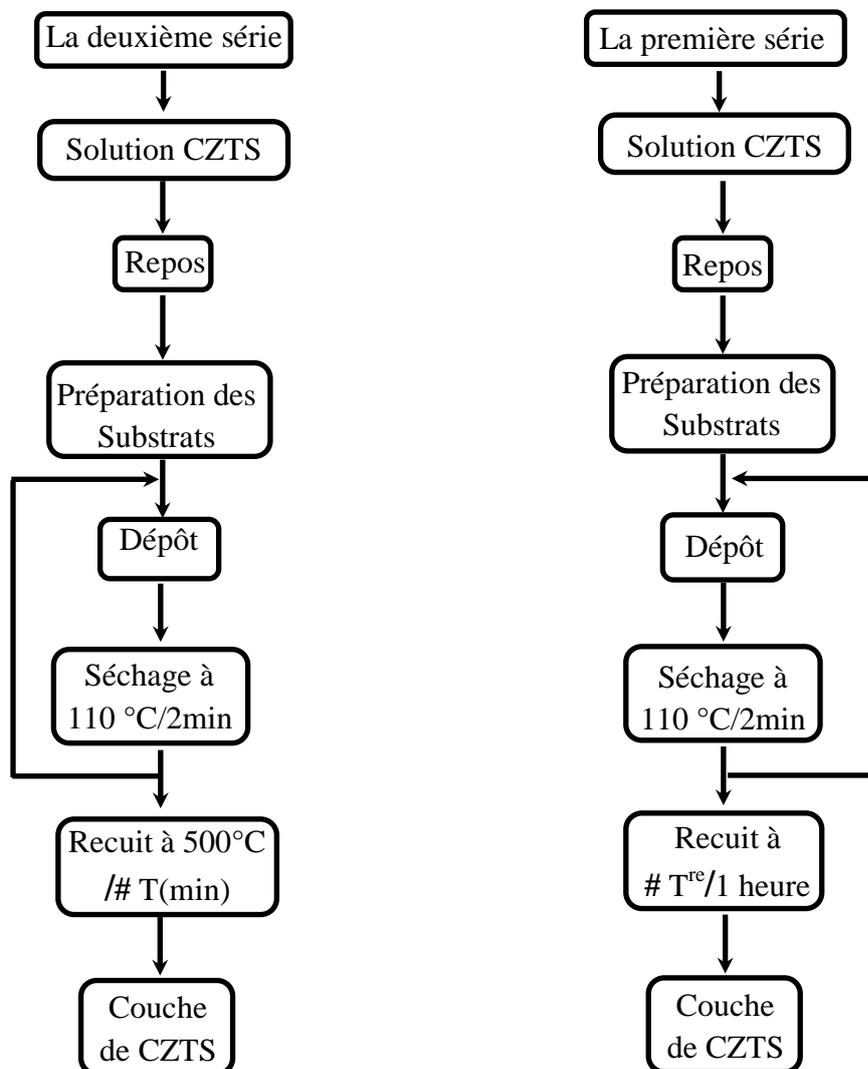


Figure III.6. Processus de fabrication deux séries des couches minces CZTS.

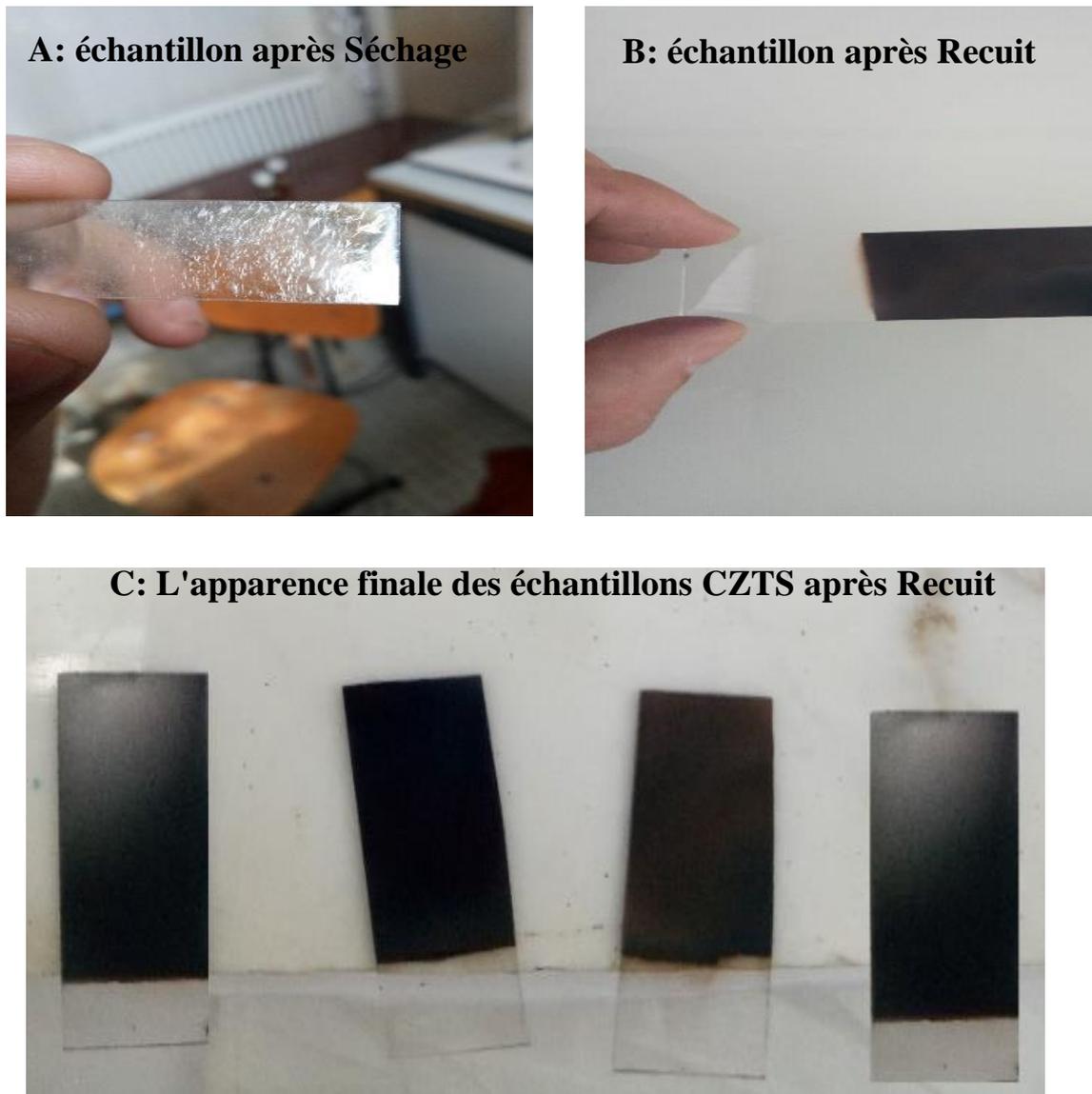


Figure III.7. Processus de fabrication des couches minces CZTS

III.2. Les techniques de caractérisation

III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée afin d'identifier les phases cristallines et calculer la taille des cristaux constituant les films des deux séries distingués. Les diagrammes des rayons X des couches minces de CZTS obtenues dépendent des types de recuit (l'effet de la température de recuit et l'effet du temps de recuit).

Les échantillons des deux séries ont été caractérisés, par la diffraction des rayons X rasante. La diffraction (DRX) a été réalisée par un diffractomètre de type " INEL CPS120" (Institut de la

céramique et du verre, CSIC Kelsen 5, Madrid, Espagne). Les spectres de diffraction ont été enregistrés avec une anticathode de Cuivre ($I = 30 \text{ mA}$ et $V = 50 \text{ KV}$) en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\text{CuK}\alpha$) de longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Le balayage a été effectué dans la plage angulaire $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ avec un pas de déplacement $0,05^\circ/\text{s}$ et l'angle d'incidence est $\theta = 0,8^\circ$.

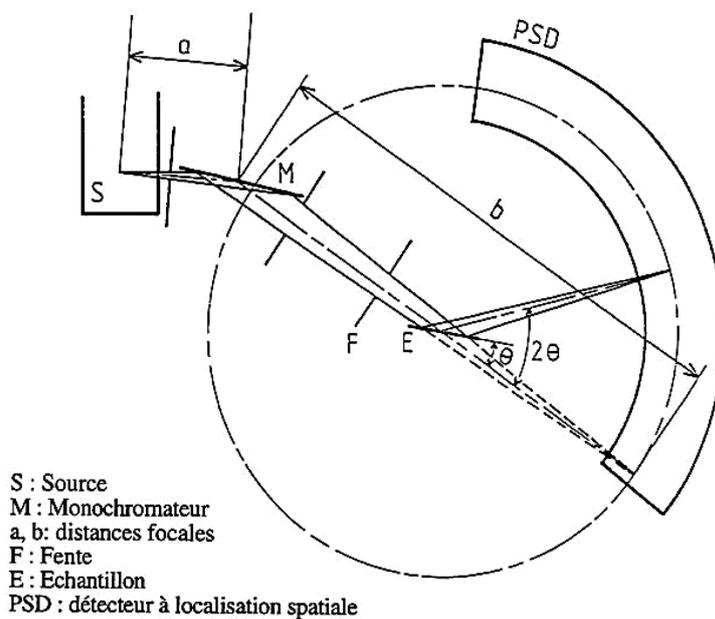


Figure III.8. Schéma descriptif du diffractomètre INEL CPS120 $\text{CuK}\alpha$.

III.2.2. Spectrométrie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur l'effet Raman, le phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 , une partie de la lumière est absorbée et l'autre partie est diffusée ν_{diff} . Cette diffusion a lieu soit avec la même fréquence, c'est la partie diffusion élastique ou Rayleigh, soit avec une fréquence différente, c'est la diffusion Raman. Si $\nu_{diff} < \nu_0$ on a la diffusion Raman Stokes. Si $\nu_{diff} > \nu_0$ on a la diffusion Raman anti-Stokes d'intensité beaucoup plus faible, comme présenté dans la figure III.9.

La spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergie vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés: nature et environnement des atomes, symétrie, structures cristallines...etc. Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variables dont les positions correspondent aux

fréquences de vibrations existantes et dont l'observation est permise par les règles de sélection de la symétrie moléculaire.

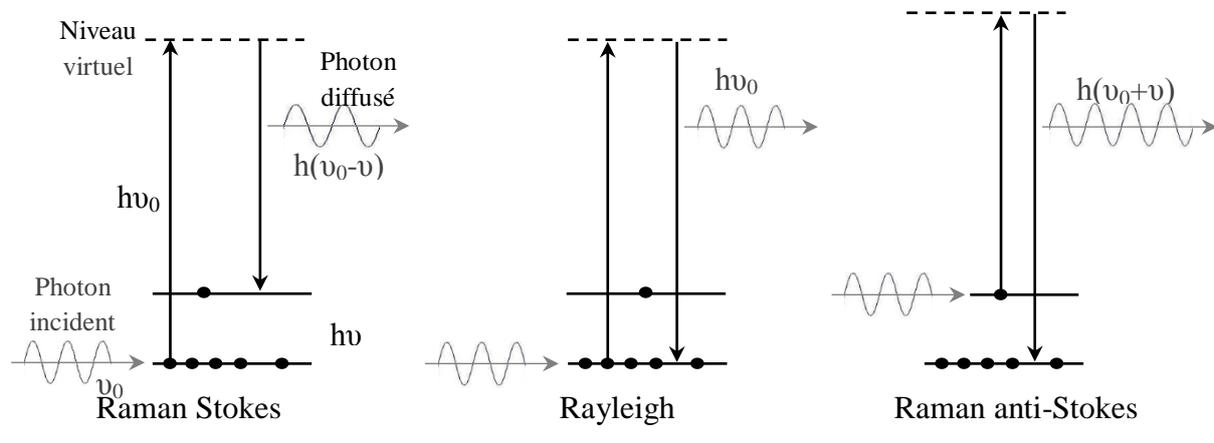


Figure III.9. Illustration des mécanismes de la diffusion Raman

Dans notre étude les spectres Raman ont été obtenus à température ambiante à l'aide d'un spectromètre μ -Raman Bruker SENTERRA R200L de laboratoire de Céramiques à l'université des Frères mentouri Constantine-1. La longueur d'onde du laser d'excitation est de 532 nm d'émission, avec puissance de 10 mW, avec objective x50.

La figure III.10 illustre un schéma descriptif représentant les différents composants d'un spectromètre Raman.

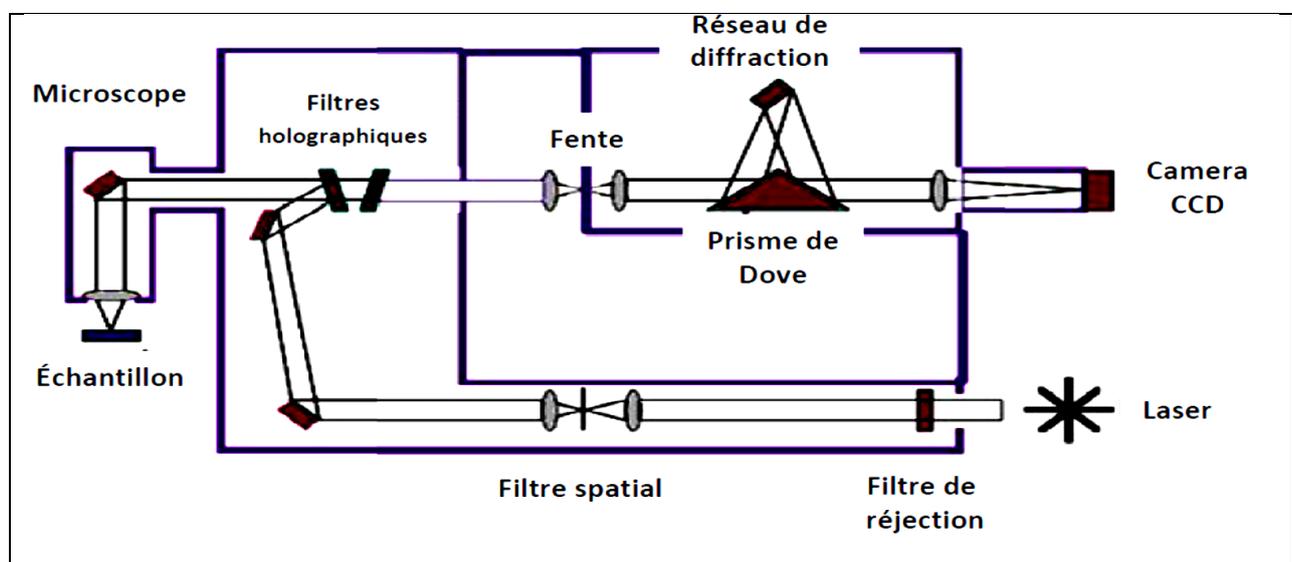


Figure III.10. Schéma représentatif d'un spectromètre Raman [113]

III.2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La caractérisation morphologique et microstructurale des couches minces de CZTS a été réalisée par microscopie électronique à balayage MEB-FEG, à l'aide d'un appareil type ZEISS Gemini SEM 300, du Centre de recherche en technologies industrielles (CRTI) Chéraga-Alger. Lors de cette analyse, les couches minces sont déposées sur des substrats en verre. Nous avons aussi utilisé l'analyse EDS, afin de déterminer la composition des couches minces de CZTS pour les deux séries. Les échantillons doivent être préparés pour l'imagerie par la déposition d'un film mince conducteur de 1-4 nm en or sur les échantillons, par pulvérisation.

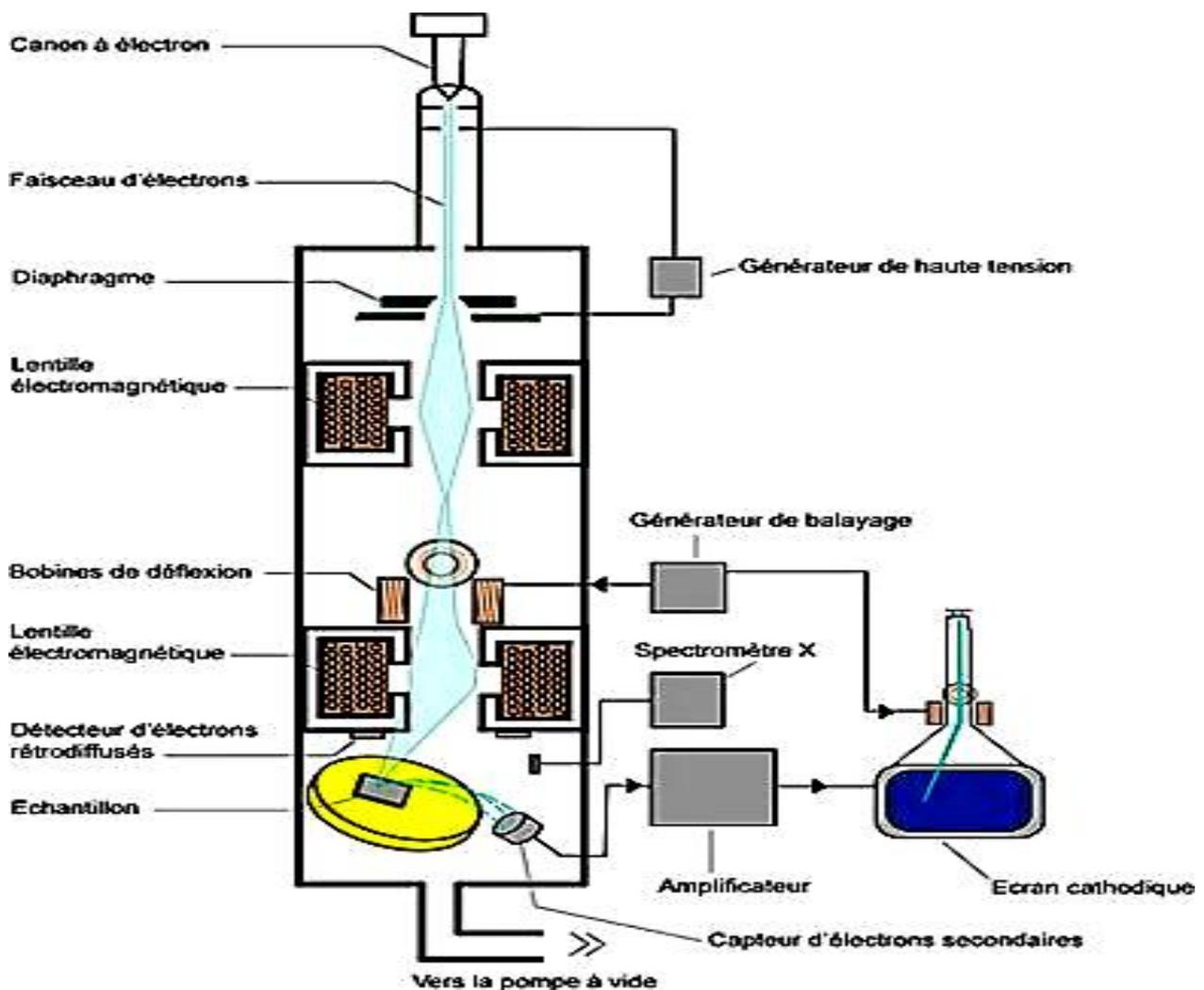


Figure III.11. Schéma du microscope électronique à balayage [114]

III.2.4. Spectroscopie UV-visible

La qualité optique des couches minces de CZTS déposées sur des substrats de verre transparent, a été étudiée par spectrométrie UV-Visible en transmission. La spectrométrie UV-

Visible permet la quantification des interactions entre un rayonnement électromagnétique et la matière dans une gamme d'excitation lumineuse s'étendant du proche UV (longueur d'onde supérieure à 200 nm) au proche infrarouge (longueur d'onde inférieure à 1100 nm).

Dans cette gamme spectrale, l'absorption du rayonnement par la matière entraîne la transition d'électrons depuis une orbitale moléculaire vers une autre d'énergie supérieure. Ces transitions électroniques se traduisent par des modifications de la lumière transmise et réfléchiée par le matériau. Dans le cas de matériaux déposés en couches minces sur substrats transparents, la lumière transmise et réfléchiée sera aussi modulée en intensité par des phénomènes interférentiels liés aux réflexions multiples aux interfaces film/support et film/air [115].

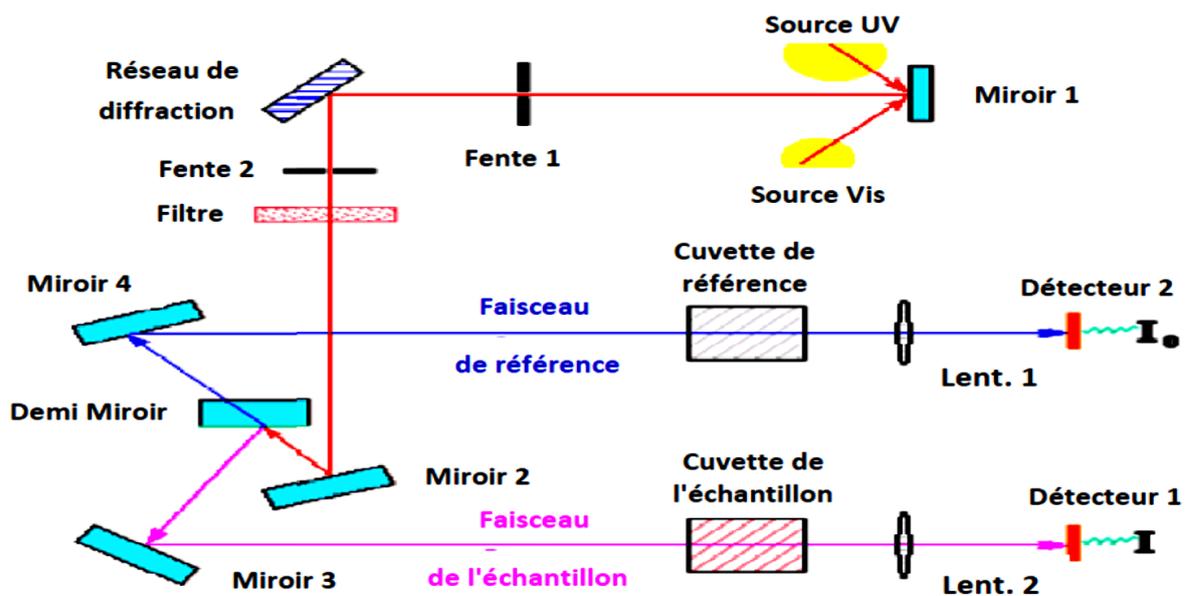


Figure III.12. Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [116]

Tout au long de cette étude, les spectres d'UV-Visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau UV-Visible jasco v670 de laboratoire de Céramiques à l'université des Frères mentouri Constantine-1, avec sphère intégrale, permettant les mesures de la transmittance des couches minces et l'absorbance dans l'activité photocatalytique, avec une gamme de longueurs d'onde de 190 à 2500 nm, dont le principe de fonctionnement est représenté sur le schéma de la figure III.12.

Le type de spectre obtenu représente l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance $T(\%)$, est définie comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [117].

III.2.5 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique doit son invention en 1985 à G. Binnig et H. Rohrer (prix Nobel de physique en 1986). Cette technique permet d'obtenir des images tridimensionnelles et d'étudier d'autres phénomènes à l'échelle nanométrique indépendamment de la nature des échantillons (biologiques, organiques, minérales, oxydes) mais à condition que ces surfaces soient relativement fixes au cours de l'analyse. Ce type de microscopie à champ proche repose sur le principe de la mesure des forces interatomiques qui s'exercent entre une pointe et la surface d'un échantillon. Ces forces très faibles, de 10^{-12} à 10^{-6} N selon les cas, sont de différentes natures : Van der Waals, coulombiennes et autres. Quand le système détecte un changement dans la force entre la pointe et la surface, une tension est appliquée sur une céramique piézoélectrique (PZT, situé sous l'échantillon) pour conserver une force constante, et mesurer ainsi la topographie de la surface. La force qui apparaît entre la pointe et la surface de l'échantillon détermine la déflexion du levier. La lecture de cette déflexion s'effectue par la mesure de la déviation d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du levier, Figure III 13. Alors, cela permet ainsi d'imager la morphologie de la surface balayée et d'en déterminer sa rugosité R_{ms} , pour Rootmean square, avec une résolution en Z de l'ordre de l'angström. Cette rugosité est définie comme étant la déviation standard des valeurs en Z mesurées par rapport au plan moyen de côté Z_0 :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i + Z_0)^2} \quad (\text{III. 4})$$

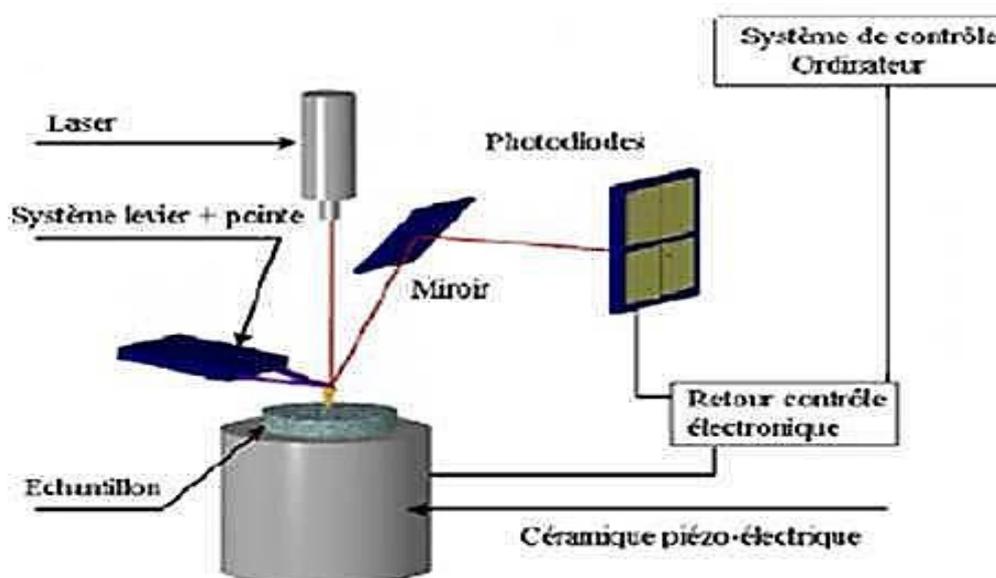


Figure III.13. Schéma expliquant la mesure de la déviation du levier.

Où N est le nombre de pixels de l'image. Cette technique est adaptée à l'étude des matériaux conducteurs ou isolants. La morphologie de surface des couches minces élaborées a été analysée à l'aide d'un microscope à force atomique (BRUKER ICON SCAN ASYST), de l'Institut de la céramique et du verre, CSIC Kelsen 5, Madrid, Espagne. Le microscope AFM opérant en mode contact (tapping) est équipé de pointes en verre qui assure une précision de 1nm.

III.2.6. Photoluminescence

Le principe de la détection repose sur un scintillateur, chargé d'émettre des photons au passage d'une particule. Pour cela il utilise le principe de la photoluminescence. La photoluminescence est un processus pendant lequel un composé chimique absorbe une particule, et passe à un état d'énergie supérieur. Puis il réémet un photon afin de retourner à un état d'énergie stable. La période entre l'absorption et l'émission est en général de l'ordre des 10 nanosecondes (10^{-8} secondes). Les différents états d'énergie et les transitions entre ceux-ci sont régis par les lois de la physique quantique.

Dans notre travail, les échantillons analysés déposés sur des substrats de verre, le photon est émis au passage d'un muon, puis transformé en signal électrique par le photomultiplicateur vers lequel il est conduit par un guide de lumière.

Les spectres de photoluminescence (PL) ont été obtenus en excitant les échantillons avec lampe Hg d'une longueur d'onde de 313 nm. Le signal reçu a été enregistré à l'aide d'un spectromètre TRIAX 190 Jobin-Yvon. Les analyses ont été effectuées au sein de l'institut de la céramique et du verre, CSIC Kelsen 5, Madrid, Espagne.

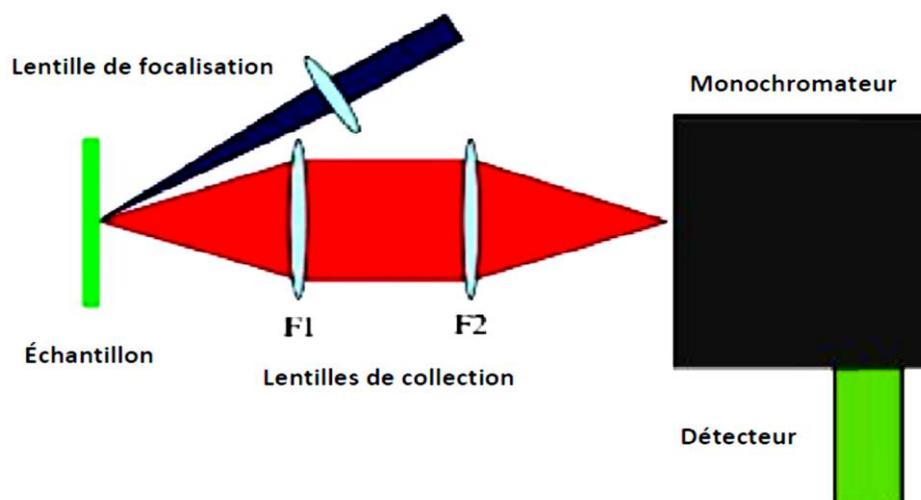


Figure III.14. Schéma de base d'un montage de spectroscopie de photoluminescence [118]

III.2.7 : La technique des deux pointes

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque, nécessite dans le cas les plus simples deux électrodes métalliques entre les quelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée.

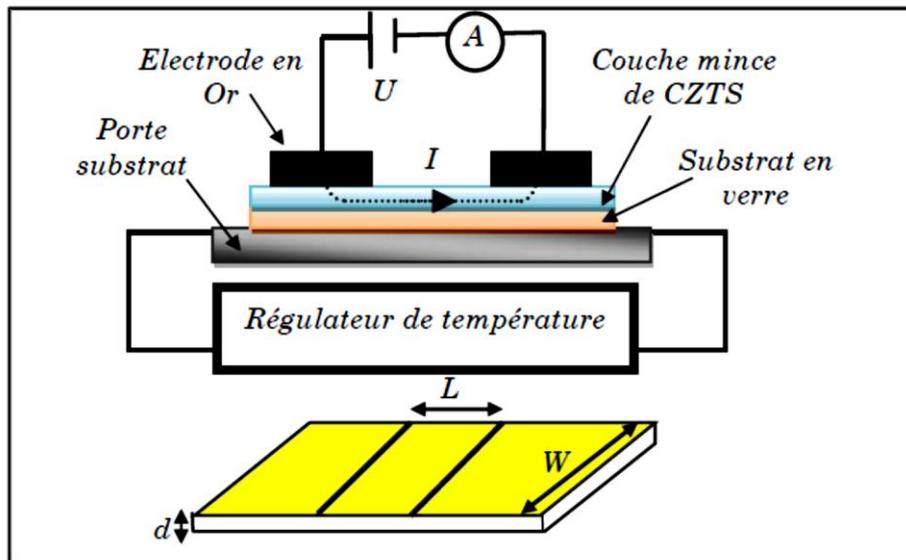


Figure III.15. Principe de mesure électrique par la technique des deux pointes.

Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes métalliques en or séparées par une distance inter-électrodes valant 2 mm (figure III.15). La différence de potentielle V entre les deux points est:

$$V = R I \quad (\text{III.5})$$

Où :

I : est le courant qui passe entre les points.

R : est la résistance de la couche.

Cette relation représente une chute de tension entre deux points.

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ($I(V)$). En variant la tension de polarisation de 0-10 V le courant

qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre (KEITHLEY 617) qui peut mesurer des courants jusqu'à 10^{-12} A.

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

Ce chapitre est consacré à la caractérisation structurale, morphologique et optique des couches minces de CZTS déposées sur des substrats en verre. Nous avons étudié les différentes propriétés de ces couches minces obtenues par voie sol-gel (trempage-tirage), en fonction de deux paramètres d'élaborations (effets de la température et temps de recuit).

IV.1: Étude de l'effet de la température de recuit

IV.1.1. Caractérisations structurales

Nous avons effectué des analyses par la diffraction des rayons X, pour nous assurer de la qualité cristalline des dépôts et de vérifier la présence de la phase CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) et d'éventuelles phases secondaires. La figure IV.1 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) sans recuit et en fonction des différentes températures de recuits : 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C pendant un temps de maintien d'une heure (1h). Les couches sont déposées sur des substrats en verre. Les diagrammes de diffraction montrent que les pics (112), (220) et (312) sont localisés respectivement aux valeurs de l'angle de diffraction 2θ égales à 28.50°, 47.31° et 56.24°, ce qui est en bon accord avec les travaux [119], Sauf dans le cas des couches minces sans recuit, nous constatons que la nature de celle-ci est amorphe.

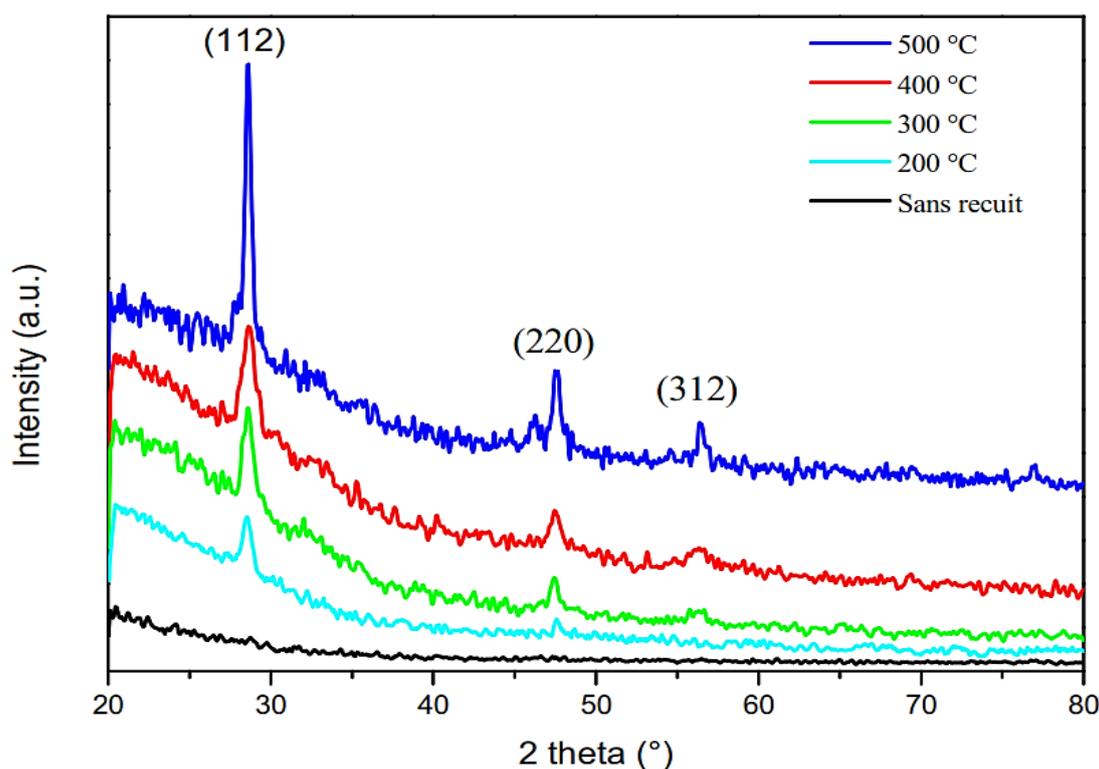


Figure IV.1. Diagrammes de diffraction des rayons X des couches minces de CZTS, sans et recuits à différentes températures, pendant 1h.

Nous remarquons aussi que ces couches minces traitées aux températures 200, 300, 400 et 500 °C cristallisent, suivant l'orientation préférentielle (112). Ce dernier correspond, à la fois, à la présence des deux phases CZTS, CTS (Cu_2SnS_3) et ZnS [120]. La cristallisation commence à la température de recuit de 200 °C/1h et son intensité augmente au fur et à mesure que de la température de recuit s'élève.

Les diagrammes de diffraction de rayons X, nous ont permis également de déterminer les paramètres de mailles des couches minces déposées. Ils sont calculés à partir des angles de diffraction des rayons X, et sont égaux aux valeurs : $a = b = 5,41 \text{ \AA}$ et $c = 10,78 \text{ \AA}$. Ces valeurs montrent que la structure des couches minces déposées est probablement du CZTS tétragonale (JCPDS N° 026-0575). Ces résultats sont en bon accord avec des travaux antérieurs [121-124], concernant l'étude du matériau massif, il est donc nécessaire de faire recours à la spectroscopie Raman pour confirmer l'existence de la phase kèsterite CZTS et de constater s'il y a une présence ou pas de phases secondaires.

L'étude par diffraction de rayons X permet de remonter aussi, en plus de la structure cristalline, à d'autres informations microstructurales de la couche déposée telle que la taille des cristallites. La détermination de la taille des cristallites estimée par la formule de Scherrer en fonction de l'emplacement et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction le plus intense (112) situé à $28,5^\circ$ [125]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_0 \cdot \cos \theta} \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

- D : taille des cristallites (en nm) ;
- K : constante de Scherrer de valeur 0.94 (pour le cuivre) ;
- λ : longueur d'onde monochromatique du faisceau de rayons X (en nm) ;
- β : largeur à mi-hauteur (en radians) ;
- θ : angle de Bragg (en degré), demi-angle de déviation au sommet du pic.

L'évolution de la taille de cristallites en fonction de la température de recuit est représentée sur la figure IV.2. On voit que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation de la température de recuit. La valeur de leur taille varie de 10.85, 13.62, 16.11 et 21.23 nm, respectivement pour les températures de 200, 300, 400 et 500 °C. Ces observations sont similaires à de nombreux travaux rapportés dans la littérature [119, 121].

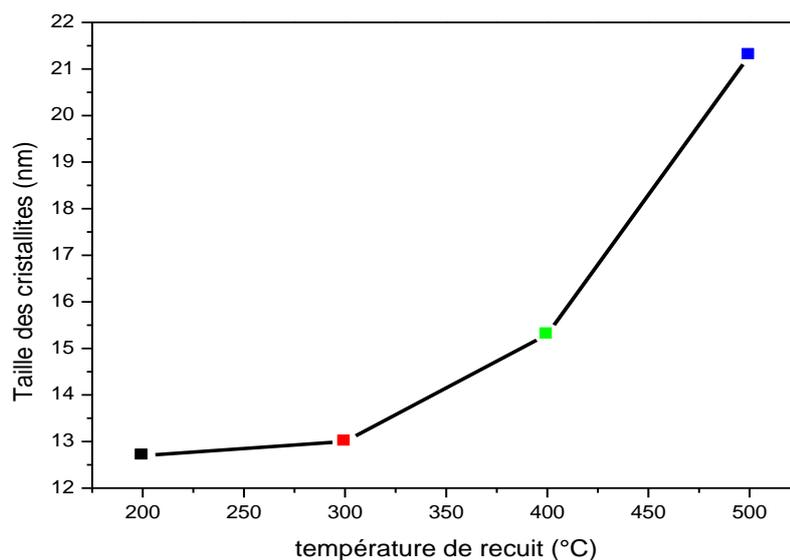


Figure IV.2. Variation de la taille des cristallites des couches minces de CZTS en fonction de la température de recuit

IV.1.1.3. Spectroscopie Raman

En plus de la confirmation des résultats de la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman permet également d'évaluer le désordre dans un échantillon même sans en connaître précisément la composition. Dans le présent travail le spectroscopie Raman utilisé est muni d'un laser de longueur d'onde de 532 nm.

La figure IV. 3 représente les spectres Raman des mêmes couches minces déposées à différentes températures de recuit pendant une heure (1h). D'après les spectres illustrés dans la figure IV.3, une seule bande est localisée aux alentours de 337 cm^{-1} , traduisant l'existence du kèsterite de CZTS [126,127].

Dans le cas sans recuit, le spectre Raman montre un état majoritairement amorphe indiquant l'absence d'aucune bande Raman. Ceci est en bon accord avec le résultat obtenu par la diffraction des rayons X.

En revanche, lorsque l'on augmente la température de recuit de 200 °C à 500 °C des bandes apparaissent et semblent mieux définies et plus intenses au fur et à mesure que la température augmente. L'apparition de ces bandes indique la formation de la phase CZTS, ce qui confirme les résultats obtenus par la diffraction des rayons X.

La spectroscopie Raman confirme également la dominance de la phase kèsterite CZTS tout en remarquant l'absence de la phase secondaire (l'absence des phases binaires et ternaires), comme le suggère les analyses obtenues par diffraction des rayons X.

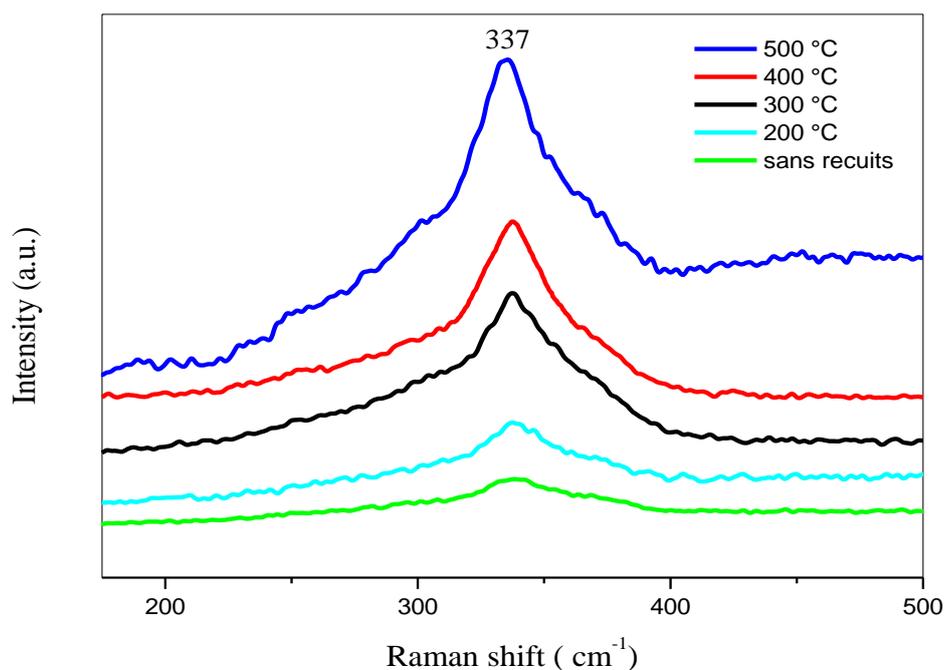


Figure IV.3. Spectres Raman des couches minces de CZTS recuits à différentes températures pendant 60 min.

IV.1.2. Caractérisations morphologiques et de compositions

Les figures IV.4. (a), (b), (c), (d) et (e) présentent les images en surface obtenues par microscope électronique MEB-FEG des couches minces de CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) obtenues par voie sol gel, sans et recuits à différentes températures (sans recuit, 200 °C, 300 °C, 400 °C et 500 °C) pendant 01 heures sous vide déposée sur des substrats de verre.

Ces micrographies montrent que les couches minces obtenues sont homogènes et exempts de fissuration sur toute la surface de l'échantillon. Ces observations traduisent le fait que les contraintes introduites par la température lors de la cristallisation ne sont pas si importantes au point de détériorer la continuité des couches.

La figure IV.4 (a) présente la morphologie de surface de l'échantillon des couches minces de CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) sans recuit, Il est évident que la morphologie de la surface de l'échantillon est faiblement poreuse avec des pores de faible taille.

Les images de la figure IV.4. (b-d) et (e) après le recuit à différentes températures montrent clairement le début de formation des grains nanométriques de la phase kèsterite de CZTS (d'après la diffraction des rayons-X), nous notons aussi qu'il y a un agrandissement graduel de la taille des pores en fonction d'augmentation de la température de recuit.

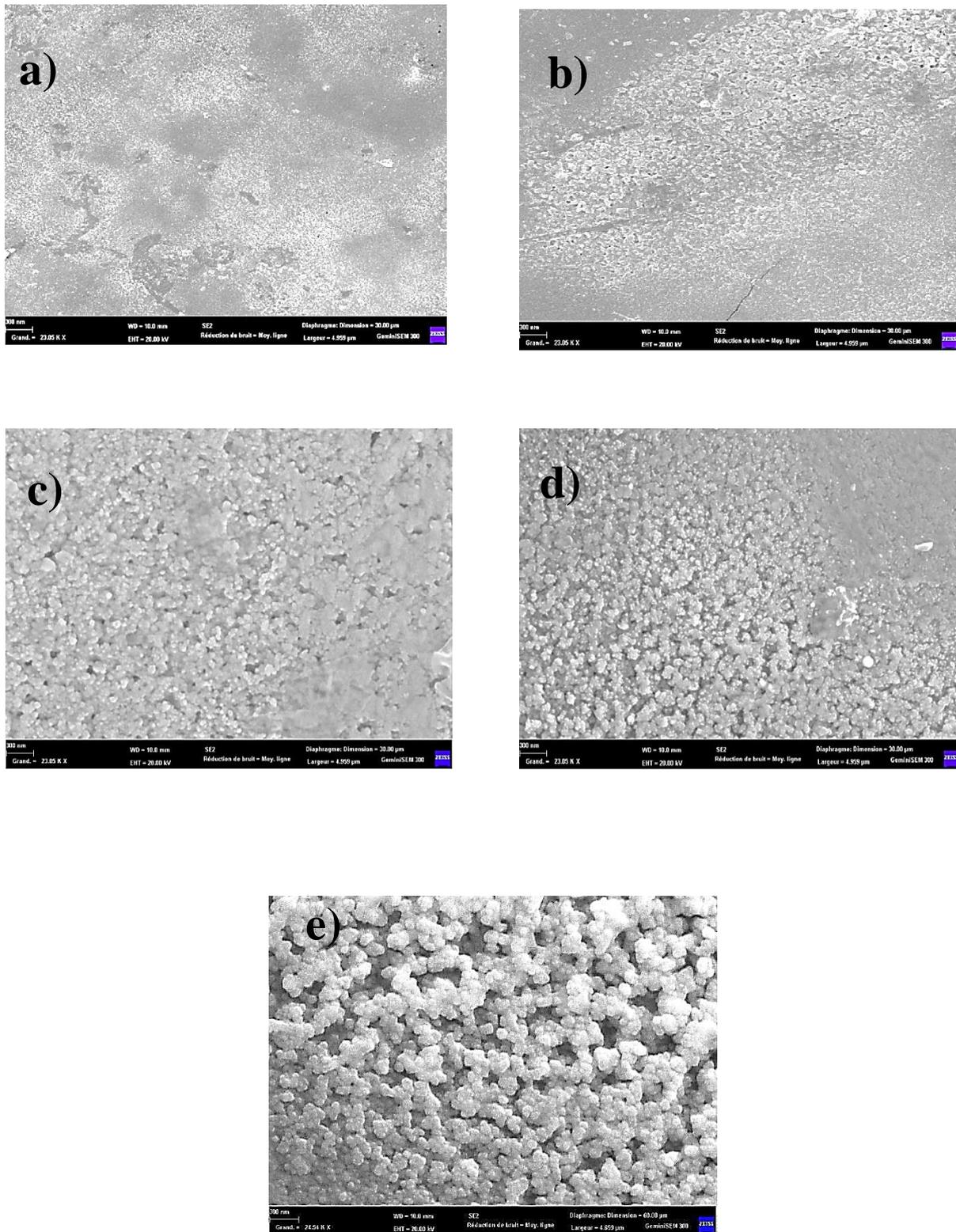


Figure IV.4. Image MEB des couches minces de CZTS recuits à différents température pendant 01 heures: a) sans recuit; b) 200 ; c) 300 ; d) 400 et e) 500 °C.

D'après ces images, l'augmentation de la température de recuit conduit à une augmentation de la cristallisation et de la taille des grains (La morphologie évolue considérablement suivant la température de recuit), et il est clair que la meilleure cristallisation des couches minces de CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), se fait à 500 °C.

Nous observons une surface avec une densité des pores plus élevée. Ces pores se forment sur la couche mince en raison de la température de recuit, et ces derniers augmentent au fur et à mesure avec l'augmentation de la température de recuit. Nous constatons aussi, que la taille des pores est presque de même ordre de grandeur que la taille des grains dans chaque cas de températures de recuit. Ce qui est cohérent avec l'amélioration du taux de cristallinité déduit des résultats de diffraction des rayons X et de spectroscopie Raman.

Ces résultats montrent que la température de recuit joue un rôle primordial dans la formation du composé CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) obtenue par voie sol-gel et permet d'avoir un bon taux de cristallisation.

La cristallinité, la morphologie, les propriétés électriques et optiques des couches minces CZTS montrent une forte dépendance de la stœchiométrie de Cu, Zn, Sn et S dans les films minces de CZTS [128-132]. La composition chimique des couches minces de CZTS est déterminée par Spectrométrie de Dispersion d'Énergie de rayons X (EDX) à l'aide d'un microscope électronique à balayage.

Sur les Figures IV.5 (a-d) et (e), nous avons rapporté des spectres typiques d'EDX des couches minces de CZTS obtenues par voie sol-gel et ayant subi des recuits à différentes températures pendant 60 minutes.

Tous les spectres EDX des couches élaborées à différentes températures de recuits (sans recuit, 200, 300, 400 et 500 °C) pendant 1h, montrent la présence de quatre éléments Cu, Zn, Sn et le S constituants la couche mince de CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) avec des intensités différentes.

Nous observons, également, la présence d'autres éléments dans le spectre. Ces éléments proviennent, d'une part, du substrat en verre et d'autre part, des précurseurs.

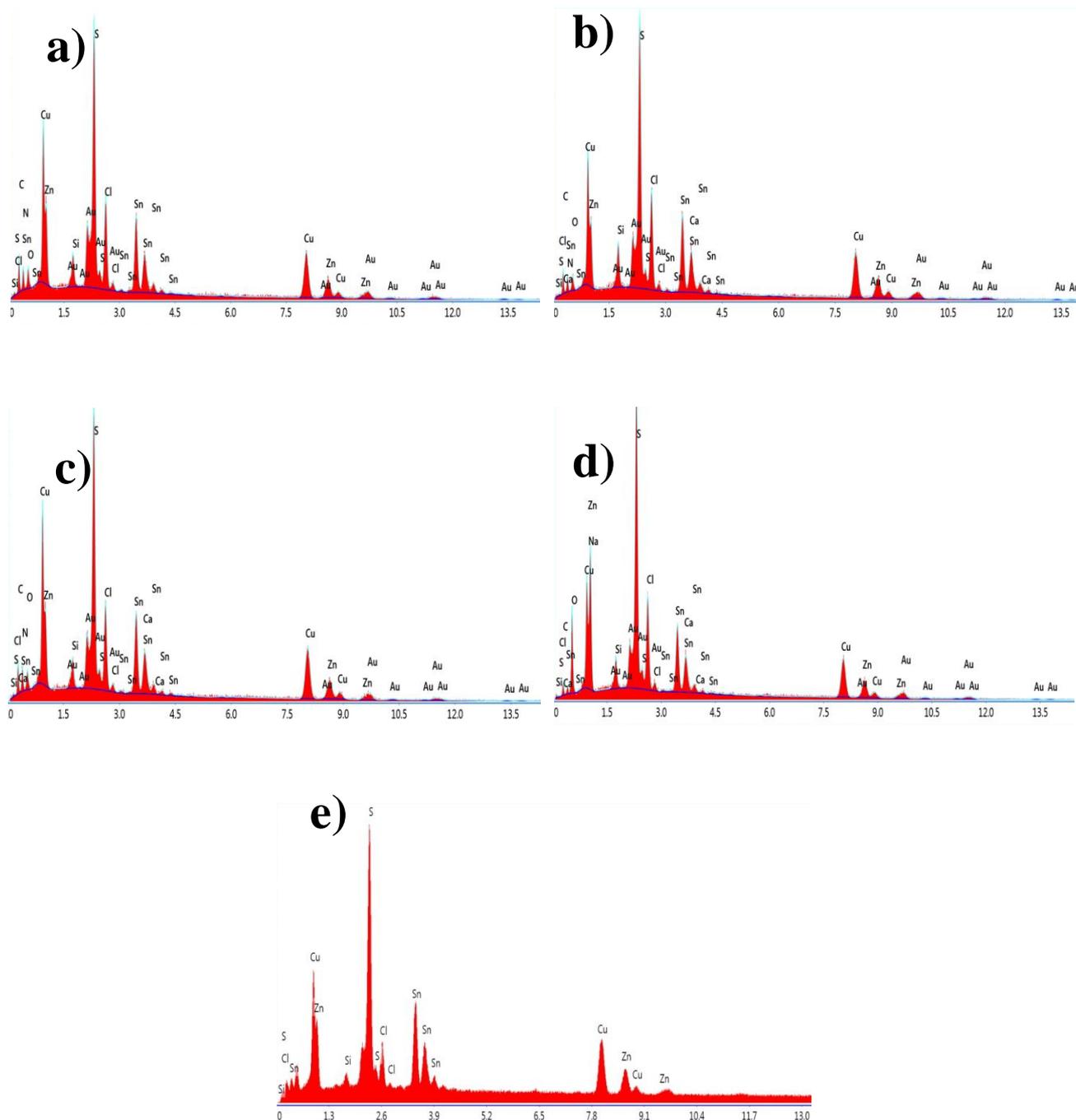


Figure IV.5. Spectres EDX des couches minces de CZTS recuits à différentes températures de recuit pendant 01 heure: a) sans recuit; b) 200 °C; c) 300 °C; d) 400 °C et e) 500 °C.

Les rapports de composition de Cu/(Zn+Sn), Cu/Sn et Zn/Sn examinés par EDX sont présentés dans le Tableau IV.1. Théoriquement, la composition stœchiométrique attendue de CZTS (at%) est Cu : Zn : Sn : S égal à 25,00 : 12,50 : 12,50 : 50,00 at %.

Notez qu'il existe une compatibilité entre la composition stœchiométrique attendue de CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) théoriquement et la composition stœchiométrique pour les couches minces de CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) recuits à différentes températures.

Cela s'explique par le fait que les compositions chimiques riches en Zn et pauvres en Cu et en Sn et présentant des rapports $\text{Cu}/\text{Zn}+\text{Sn} < 1$ et $\text{Zn}/\text{Sn} > 1$, existent à la stœchiométrie et qui constituent des centres de recombinaisons efficaces de paires électron/trou [133]. C'est pour ces raisons que les meilleurs rendements des cellules photovoltaïques à base de CZTS rapportés dans la littérature ont été obtenus avec des ratios $\text{Cu}/\text{Zn Sn} = 0,80-0,90$ et $\text{Zn}/\text{Sn} = 1,2-1,3$ [134].

Nous pouvons donc retenir que la composition chimique des couches minces de CZTS dépend de la température du recuit (sans recuit, 200, 300, 400 et 500 °C) pendant une heure (1h) et que cette variation de la composition peut avoir des effets sur les propriétés structurales, optiques et électriques.

Tableau IV.1 : Compositions chimiques des couches minces de CZTS recuit à différentes températures (sans recuit, 200, 300, 400 et 500 °C) pendant 01 heure.

Température de recuit (°C)	Composition chimique				Ratios		
	S	Cu	Zn	Sn	$\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$	Cu/Sn	Zn/Sn
Sans recuit	44,36	18,83	12,69	11,44	0.78	1.65	1.11
200	44.10	20.31	12.93	11.24	0.84	1.80	1.15
300	43.81	21.54	13.04	11.16	0.89	1.93	1.16
400	43.76	22.28	12.03	10.09	1.00	2.21	1.19
500	43.11	23.46	12.73	10.35	1.02	2.27	1.23

IV.1.2.3. Microscopie à force atomique (AFM)

Afin de compléter la caractérisation microstructurale des couches minces obtenues, il est nécessaire de faire une analyse topographique à l'aide de la microscopie électronique AFM à haute résolution.

En général, la rugosité de surface est une caractéristique fondamentale dans la plus part des solides et joue un rôle très important dans la physique des couches minces, particulièrement dans le domaine optique.

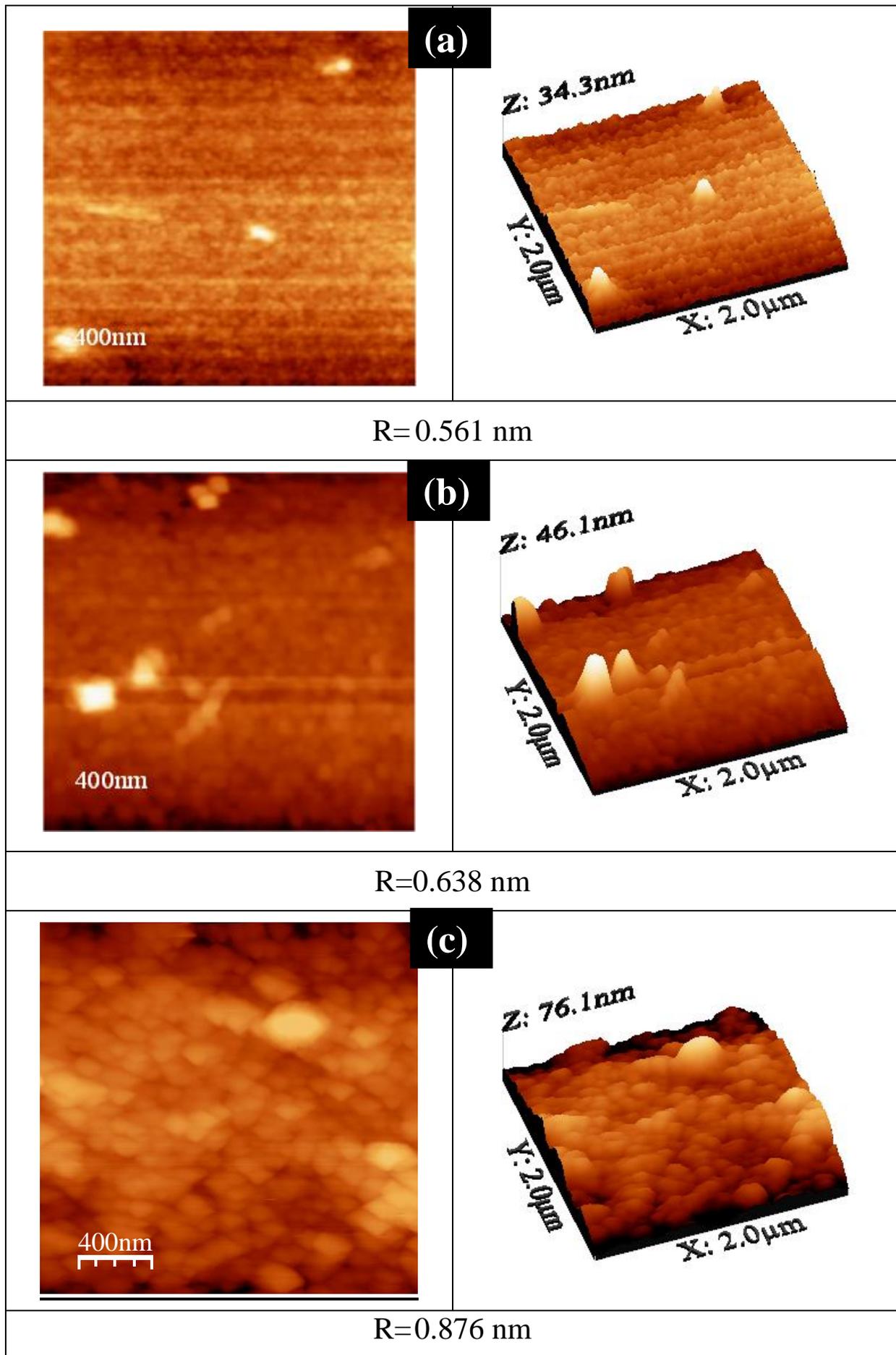
Les images AFM en 2D et 3D des couches minces de CZTS, déposées sur un substrat en verre, e non recuit et recuits à différents températures (200, 300, 400 et 500 °C) pendant une heure (1h), sont représentées sur la figure IV.6. (a), (b), (c), (d) et (e). Il est tout à fait clair que l'état de surface des couches est influencé par l'augmentation de la température de recuit. Les images tridimensionnelles de l'état de surface des couches minces, nous donne une idée plus claire sur la rugosité des surfaces ainsi que la dispersion des cristallites.

Sur tous les échantillons, nous distinguons une granulométrie fine, qui traduit la présence de particules CZTS nanocristallines et des particules agglomérées dans des zones aléatoires, alors que dans les autres zones de la couche apparaissent des parties non cristallisées (amorphe, ou faible cristallisation). Nous notons aussi que la croissance des surfaces des zones amorphes, au fur et à mesure de l'augmentation de la température de recuit.

Nous observons que plus la température de recuit augmente plus la rugosité augmente passant de 0.561 nm pour l'échantillon non recuit à 1.421 nm pour celui traité à 500 °C. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux enregistrés par Kamoun et al [135]. Ceci est expliqué par le fait de la formation d'une surface texturée avec des structures carrées, et en plus le profil de la rugosité confirme que les couches minces sont homogènes et lisses. En outre, la rugosité des surfaces augmente avec l'augmentation de la taille des grains (cristallites). Sachant cela, les surfaces rugueuses ont plus de sites de nucléation et, par conséquent, de nombreuses cristallites apparaîtront et nous remarquons une augmentation de taux de cristallinité au fur et à mesure que la température de recuit accroît.

Nous constatons les mêmes effets de variation de la taille des grains des cristallites du kèsterite de CZTS en fonction de l'augmentation de la température de recuit, que ceux obtenues lors de l'analyse diffraction des rayons X.

Nous pouvons conclure que la rugosité dépend de la taille des grains, de la forme et de l'orientation des grains. Donc, plus la température de recuit augmente plus la rugosité augmente.



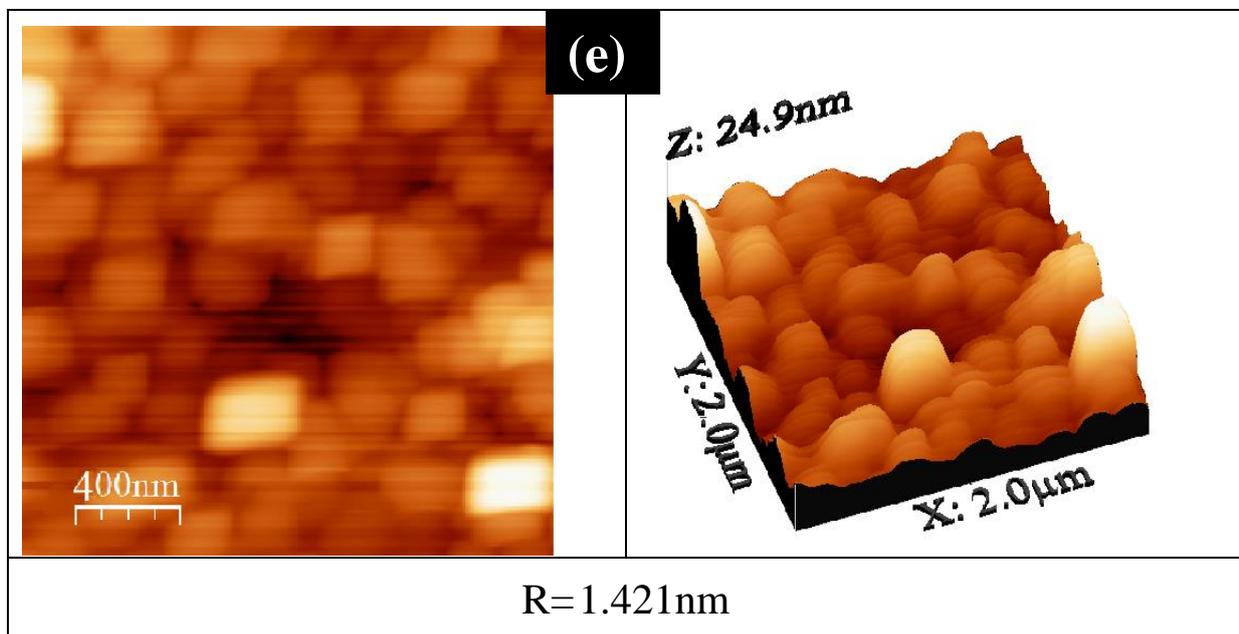
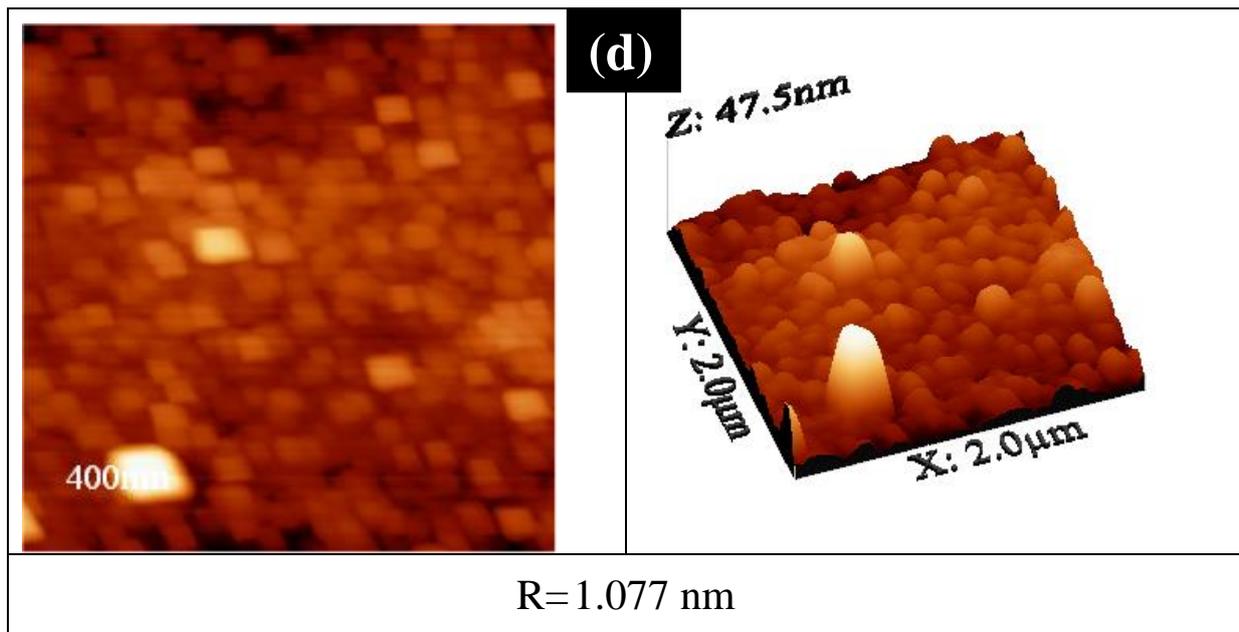


Figure IV.6. Images AFM en 2D et 3D (surface analysée de $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$) et profil de rugosité des couches minces de CZTS recuits à différentes températures pendant 01 heures: a) sans recuit; b) 200; c) 300; d) 400 et e) 500 °C.

IV.1.3. Caractérisations optiques

Les spectres de transmission optique $T(\%)$ des couches minces de CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) obtenues par voie sol gel, non recuit et recuits à différentes températures (200, 300, 400 et 500°C) pendant une heures (1h) déposées sous vide sur des substrats en verre, sont

représentés sur la figure IV.7. Les courbes présentent la même allure et aucune différence majeure.

Les spectres montrent une faible transmittance, dans la zone visible limitée entre 400 et 800 nm, indiquant cependant un coefficient d'absorption élevé. Ce résultat est en bon accord avec d'autres études rapportées dans la littérature [136,137].

La transmittance diminue lorsque la température de recuits augmente et atteint les valeurs les plus basses aux environs de 1% à 2,5 dans la plage du visible et ceci uniquement pour le cas de l'échantillon traité à la température la plus élevée (500 °C). Ceci correspond à l'échantillon où l'absorption est la plus élevée, presque tous les photons sont absorbés dans le domaine visible [138].

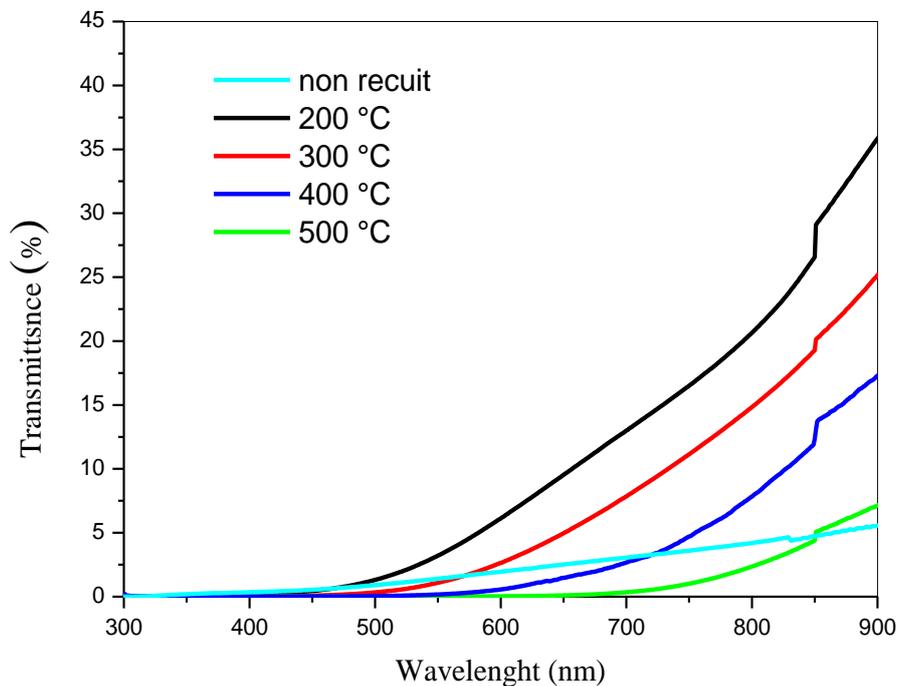


Figure IV.7. Spectres de transmittance des couches minces de CZTS recuits à différentes températures pendant 01 heure.

La dépendance entre l'énergie du photon et le coefficient d'absorption optique (α) pour les transitions directes est exprimée par la relation suivante [139,140].

$$\alpha (h\nu) = A (h\nu - E_g)^n \quad (\text{IV.2})$$

Où :

A est une constante

E_g est le gap optique (eV)

$h\nu$ est l'énergie d'un photon

α est le coefficient d'absorption.

En balayant tout le domaine d'énergie, nous avons tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie du photon $E = h\nu$ (sachant que : $h\nu = \frac{hc}{\lambda} = 12400/\lambda$ ($\lambda(\text{Å})$), et en prolongent la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g .

Les valeurs du coefficient d'absorption α et dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche mince, nous pouvons déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T (%), qui correspond à l'énergie par la loi de Beer-Lambert [141].

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad (\text{IV.3})$$

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} = \frac{T}{100} \quad (\text{IV.4})$$

Où

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente ;

I : l'intensité lumineuse transmise ;

α : le coefficient d'absorption ;

d : l'épaisseur de la couche.

On peut écrire :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{IV.5})$$

Si on exprime T (λ) en %, cette expression devient :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T} \quad (\text{IV.6})$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant les réflexions à toutes les interfaces, air/couche, air/substrat et couche/substrat [142].

Les tracés de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ des couches minces de CZTS non recuit et recuits à différentes températures pendant 01 heures, sont illustrés sur la figure IV.8. Pour l'échantillon sans recuit, nous n'avons pas pu déterminer la valeur de l'énergie du gap optique E_g . Ceci est dû à la mauvaise qualité de sa transmission comme on peut le remarquer sur la figure IV.7.

Cependant pour les couches minces de CZTS recuits à 200, 300, 400 et 500 °C pendant 01 heure, les valeurs des gaps optiques sont estimées à 1.75, 1.67, 1.58 et 1.50 eV, respectivement. On peut voir clairement, que la valeur du gap optique (E_g) diminue avec l'augmentation de la température de recuits.

Ces résultats peuvent être corrélés aux résultats de l'analyse élémentaire EDX qui montrent que la composition chimique varie avec la température de recuit. L'analyse illustrée sur la figure IV.8 révèle que le gap optique décroît quand le ratio Cu/Zn+Sn augmente. Ce phénomène est en bon accord avec les résultats rapportés par Tanaka et al. [143].

Pour l'échantillon traité à 200 °C pendant 01 heure, la valeur du gap optique (1.75 eV) est supérieure à la valeur du gap du matériau CZTS (1,6-1,5 eV) rapportée pour la plupart des cas dans la littérature. Deux raisons possibles peuvent être évoquées pour expliquer ce résultat :

- (a) Coexistence de phase secondaire telle que le CTS ;
- (b) Présence de concentration élevée de défauts, donnant lieu à des bandes de queues, abaissant efficacement le seuil d'absorption.

Pour cette couche, aucune phase secondaire n'a été observée par la diffraction des rayons X et par la spectroscopie Raman. Par conséquent, cette valeur élevée du gap optique est probablement due à la présence d'une forte concentration de défauts dans la couche mince.

Comme a été rapporté dans la littérature [144], ces défauts existent pour des compositions proches de la stoechiométrie avec un ratio de Cu/Zn+Sn = 0,80, qui correspond à la composition de cet échantillon (voir tableau IV.1).

Comme nous pouvons le remarquer, aux températures élevées (300, 400 et 500 °C), le gap optique obtenu varie dans la gamme 1.6 - 1.5 eV. D'après la littérature [145-148], les résultats trouvés sont en bon accord avec celles du gap du matériau CZTS. Nous constatons que le gap optique diminue avec l'accroissement de la température de recuit.

Ceci est dû probablement à la croissance de la taille des grains et à la diminution des défauts, conséquence du processus de recuit.

Cependant, à la température 500 °C, la bande interdite calculée des couches minces de CZTS correspond bien à celle indiquée dans la valeur optimale pour la conversion photoélectrique solaire de 1,50 eV [149,150]. Ces films conviennent comme matériau absorbant dans les applications photovoltaïques [151].

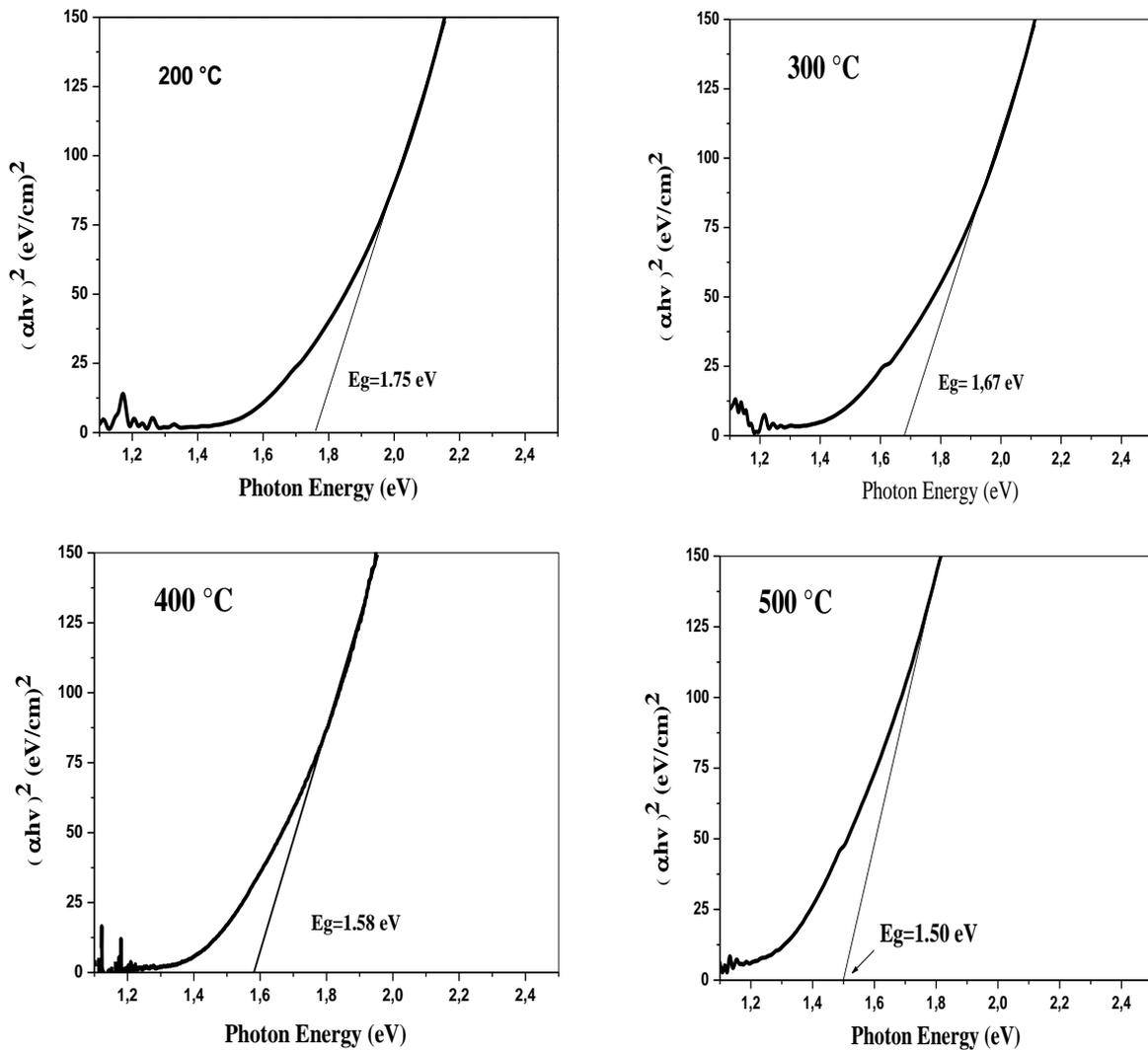


Figure IV.8. Largeur de la bande interdite (E_g) des couches minces de CZTS recuits à différentes températures pendant 01 heure.

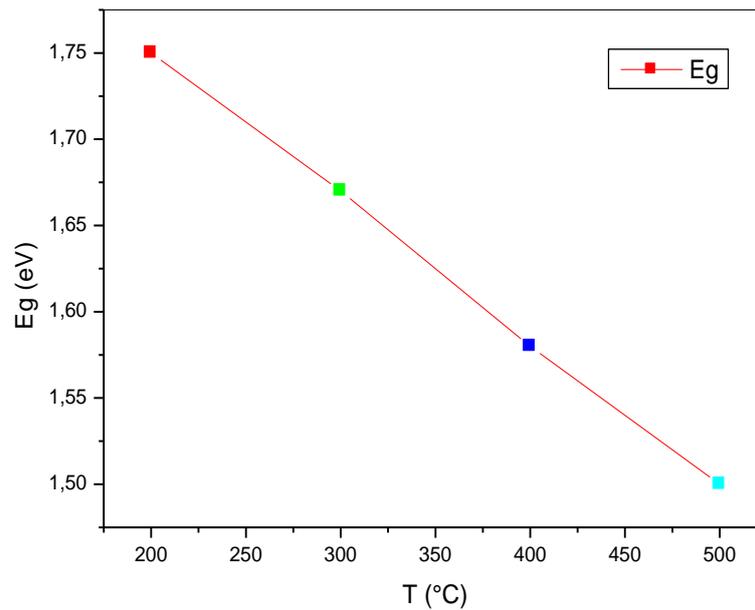


Figure .IV.9. l'évolution de la bande interdite des couches minces de CZTS recuits à différentes températures pendant 01 heure.

IV.2. Etude de l'effet de temps de recuit

Pour étudier la cinétique de réaction à 500 °C, des échantillons ont été prélevés après 5, 15, 30 et 60 minutes.

IV.2.1. Caractérisations structurales

La figure IV. 10 montre les diagrammes diffraction de rayons X des couches minces de CZTS recuits à 500 °C pendant 5, 15, 30 et 60 minutes déposée sur un substrat en verre. Les diffractogrammes illustrent la présence de pics situés à 28.5°, 47.5° et 56.5° correspondant respectivement aux plans (112), (220) et (312). Ces pics de diffraction sont attribués à la phase tétragonale de kesterite CZTS et ceci quelle que soit la durée du recuit (JCPDS n° 26-0575).

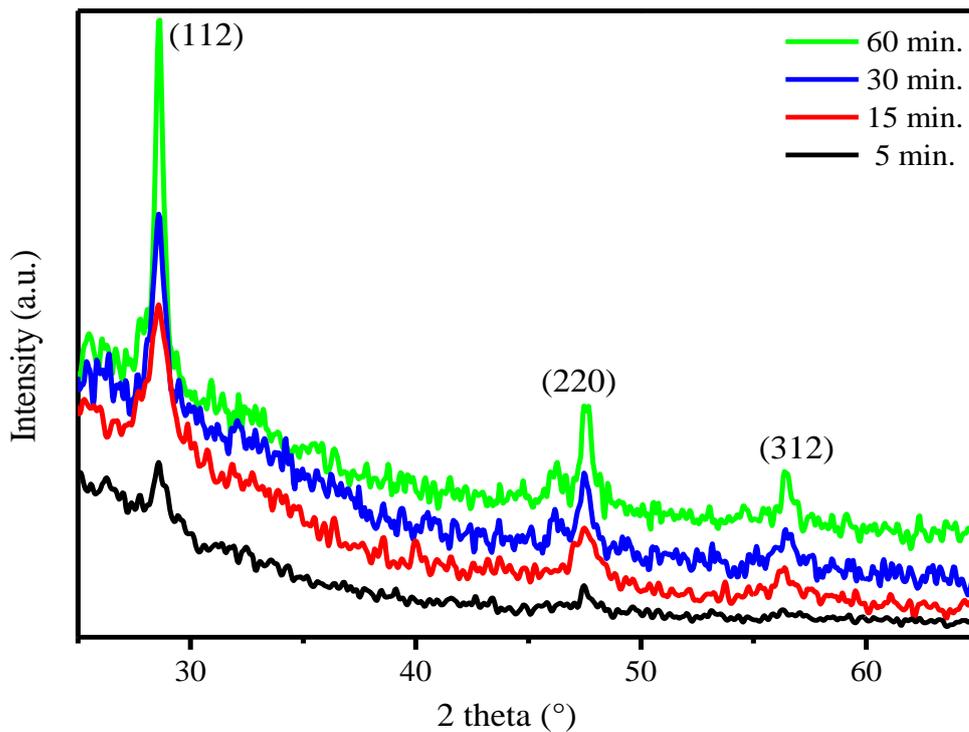


Figure IV.10. Diagrammes de diffraction de rayons X des couches minces de CZTS recuits à 500 °C pendant 5, 15, 30 et 60 minutes.

Comme observé, les cristallites dans les couches minces ont une orientation préférentielle dans la direction du pic dominant (112). Cette orientation préférentielle est généralement observée dans les couches minces de CZTS, quelle que soit la technique de dépôt [150,151]. De plus, le pic dominant (112) se rétrécit et son intensité accroit à mesure que la durée de recuit augmente, indiquant une amélioration de la cristallinité des couches minces de CZTS [152].

La phase CZTS n'est stable thermodynamiquement que dans un très petit domaine. La zone rouge, sur la Figure IV.11, correspond au domaine pour lequel les potentiels chimiques des éléments constituant le CZTS permettent l'obtention de la phase pure. Ainsi, tout éloignement de cette zone risque d'entraîner la formation de composés binaires et/ou ternaires. Par exemple, un excès de zinc risque de mener à la formation de CZTS ainsi que de ZnS.

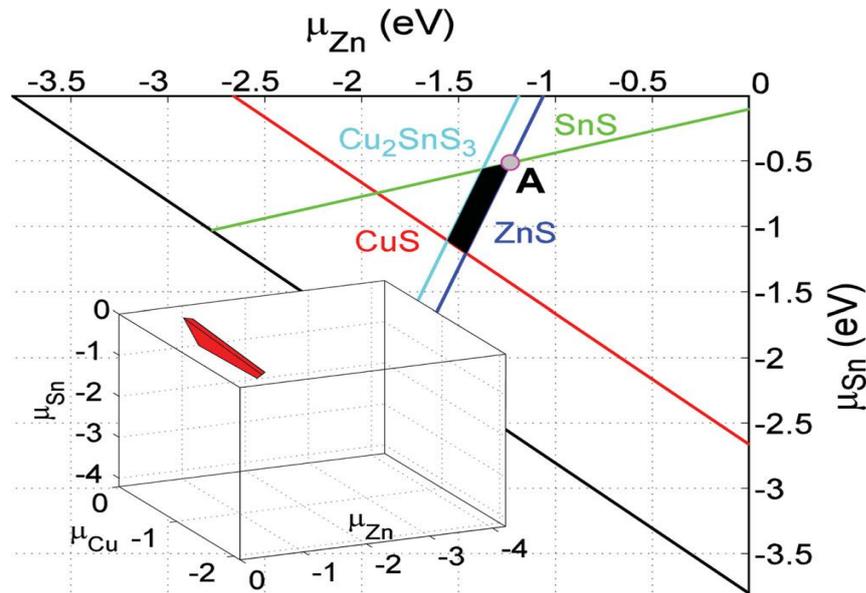


Figure IV.11. Domaine de stabilité de la phase CZTS [153]

La taille des cristallites a été calculée à l'aide de l'équation de Scherrer en fonction de l'emplacement et de la pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction principal (112) situé à $28,5^\circ$ [125]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_0 \cdot \cos \theta} \quad (\text{IV.7})$$

Où β_0 ($^\circ$) est la largeur à la moitié du maximum du pic de diffraction (112), λ (nm) est la longueur d'onde du rayonnement de cuivre ($\lambda_{\text{Cu}} = 0,15406$ nm), D (nm) est la taille des cristallites, θ ($^\circ$) est l'angle de Bragg et $K = 0,94$ est le facteur de forme caractéristique du rayonnement cuivre ($K\alpha\text{Cu}$).

Comme est illustré sur la figure.IV.12, la taille des cristallites du CZTS augmente en fonction de la durée du recuit. Nous remarquons ici que plus la durée de recuit est longue plus la taille des cristallites est grande. Ce comportement peut être dû à la diminution de l'imperfection du réseau où des contraintes internes qui font que la micro tension (ε) se produit dans les couches minces [154,155]. Cette dernière a été calculée à partir de la relation suivante [156].

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4} \cdot \cos \theta \quad (\text{IV.8})$$

Ainsi le montre la figure .IV.12, les microtensions (ϵ) diminuent avec l'augmentation de la durée de recuit. Cette diminution explique le fait que la taille des grains augmente lorsque la durée de recuit augmente.

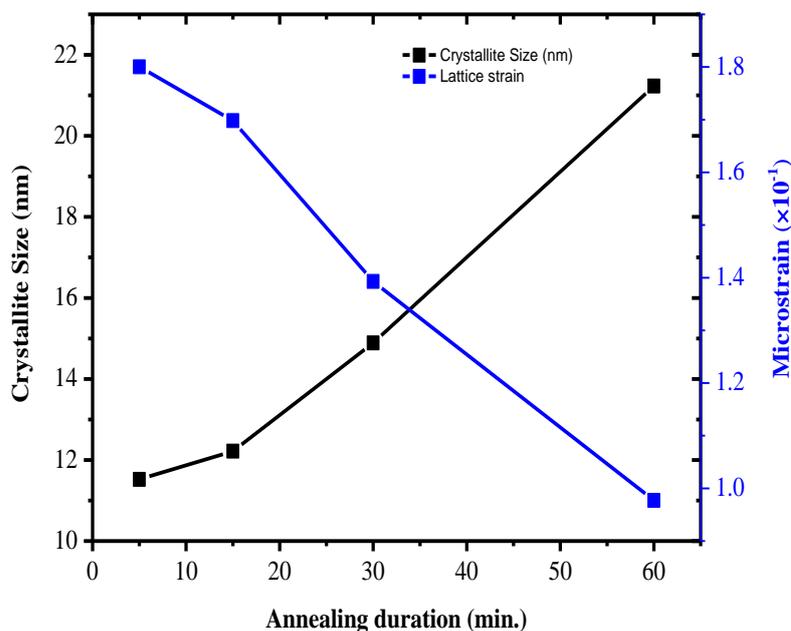


Figure .IV.12. Variation de la taille des cristallites et microtension de la croissance des couches minces de CZTS recuits à 500 °C pendant 5, 15, 30 et 60 minutes.

IV.2.1.2. Spectroscopie Raman

La figure .IV.13 montre les spectres Raman d'une série des couches minces de CZTS recuits à 500 °C pendant 5, 15, 30 et 60 minutes déposées sur un substrat en verre. De toute évidence, tous les spectres illustrent la présence d'un seul pic au environ de 337 cm^{-1} , correspondant à la kesterite tétragonale CZTS [157].

Ce résultat est en bon accord avec le spectre Raman des couches minces de CZTS rapporté par Fernandes et al. [158]. Il est intéressant de noter que le pic Raman augmente avec l'augmentation de la durée de recuit confirmant ainsi les résultats diffraction des rayons X. De plus, il n'y a pas de pics supplémentaires liés à la présence d'autres composés, ce qui signifie que les couches minces de CZTS ont une structure monophasé. Les courbes montrent une augmentation de l'intensité du pic, alors que l'élargissement des pics a été provoqué un effet harmonique [159].

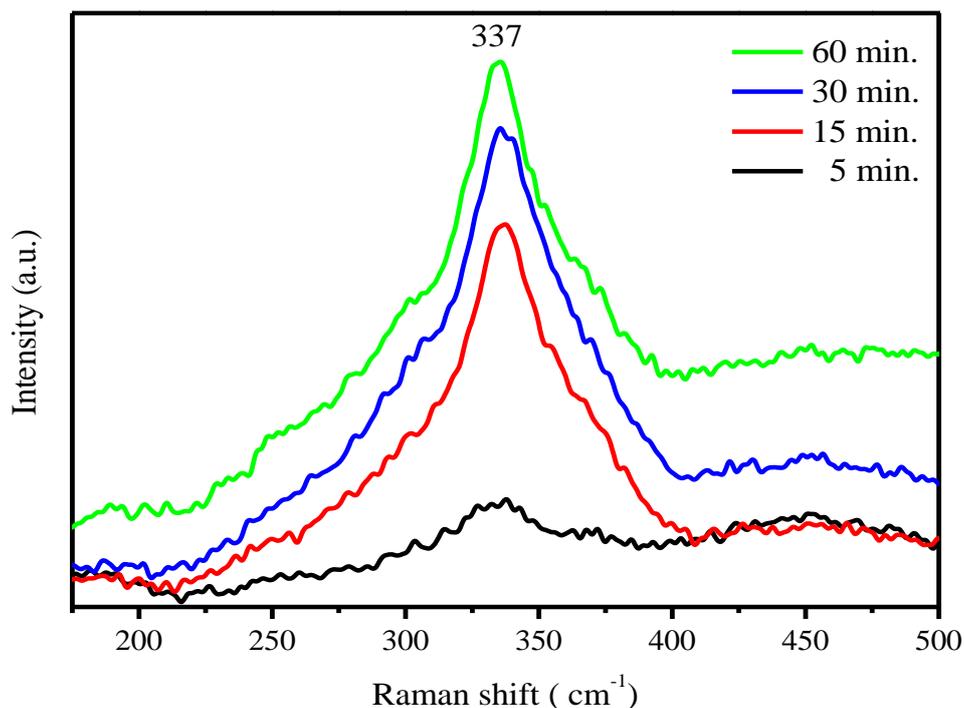


Figure .IV.13. Spectres Raman des couches minces de CZTS recuits à 500 °C pendant différents temps de recuit 5, 15, 30 et 60 minutes.

IV.2.2. Caractérisations morphologiques et de compositions

La figure .IV.14 montre des micrographies MEB de morphologies de surface de couche mince de CZTS recuits à 500 °C, pendant différents temps de recuit (5, 15, 30 et 60 minutes) déposées sur un substrat en verre.

Il est évident que la morphologie de surface de l'échantillon recuit pendant 5 minutes (figure IV.14a) est presque lisse sans aucune fissure. De plus, l'évolution de la croissance des grains est apparente, lorsque la durée de recuit augmente de 15 minutes (figure IV.14b), 30 minutes (figure IV.14c) et enfin de 60 minutes (figure IV.14d).

Cette croissance s'est traduite par l'augmentation de la taille des grains (figure IV.12) et l'amélioration du taux de cristallisation (figure IV.12). Il convient de noter que l'échantillon recuit pendant 60 minutes s'est bien cristallisé. Conformément aux modèles diffraction des rayons X, les résultats MEB suggèrent que les couches minces de CZTS ont une structure cristalline quelle que soit la durée du recuit.

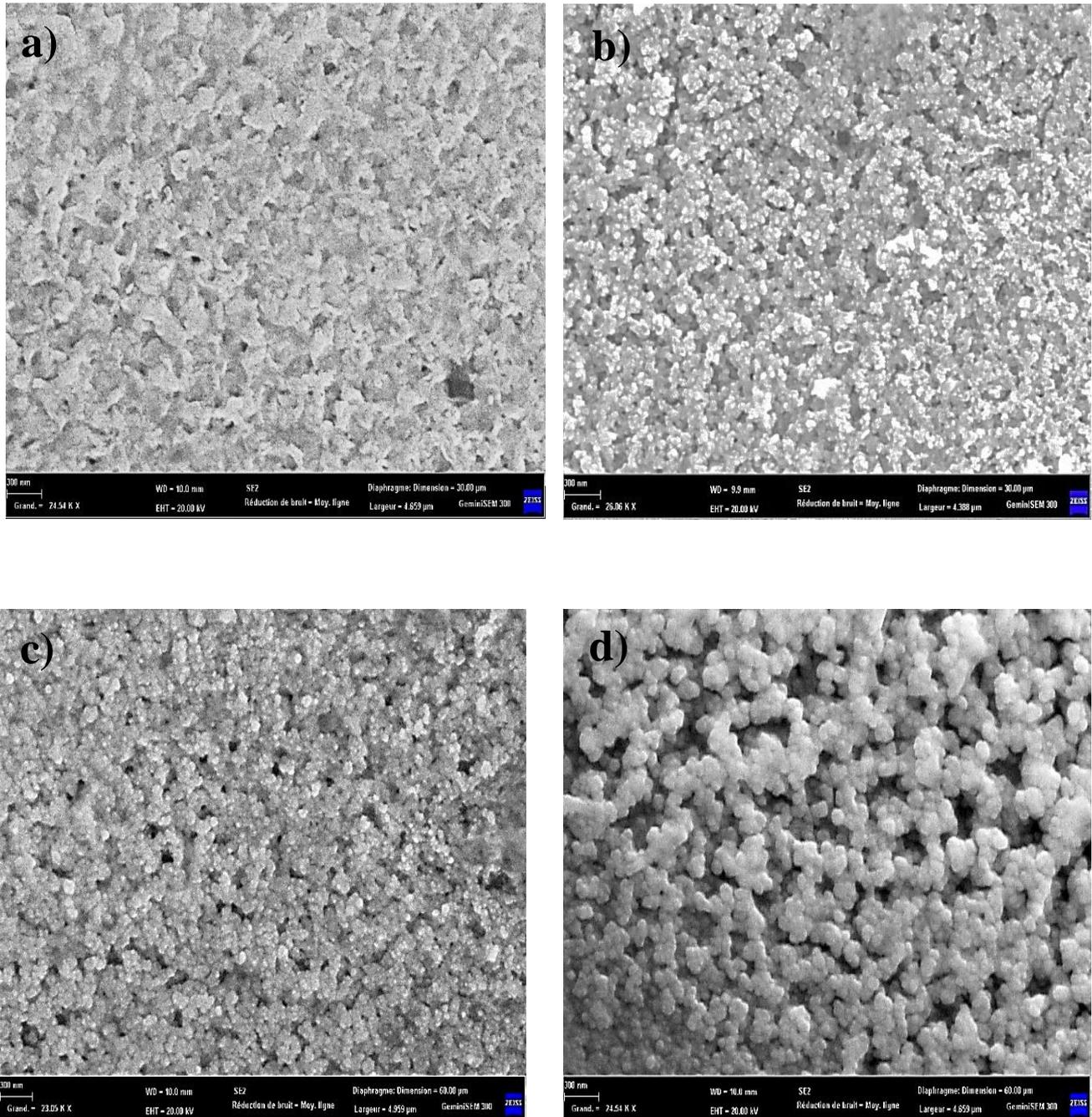


Figure IV.14. Image MEB des couches minces de CZTS recuits à 500 °C pendant différents temps de recuit: a) 5 minutes; b) 15 minutes; c) 30 minutes et d) 60 minutes.

Comme indiqué sur la figure IV.15, la composition de l'échantillon de la couche mince de CZTS recuit à 500 °C pendant 60 minutes a été déterminée par une analyse EDX quantitative. Cette dernière montre un spectre EDX typique révélant les pics de Cu (23,46%), Zn (12,73%), Sn (10,35%) et S (43,11%).

Sur la figure .IV.15 est illustrée la section MEB de la couche mince de CZTS recuit à 500 °C pendant 60 minutes. Nous distinguons une interface claire et sans aucun vide ou cavité entre le substrat et la couche mince. Dont L'épaisseur mesurée est de l'ordre de 610 nm.

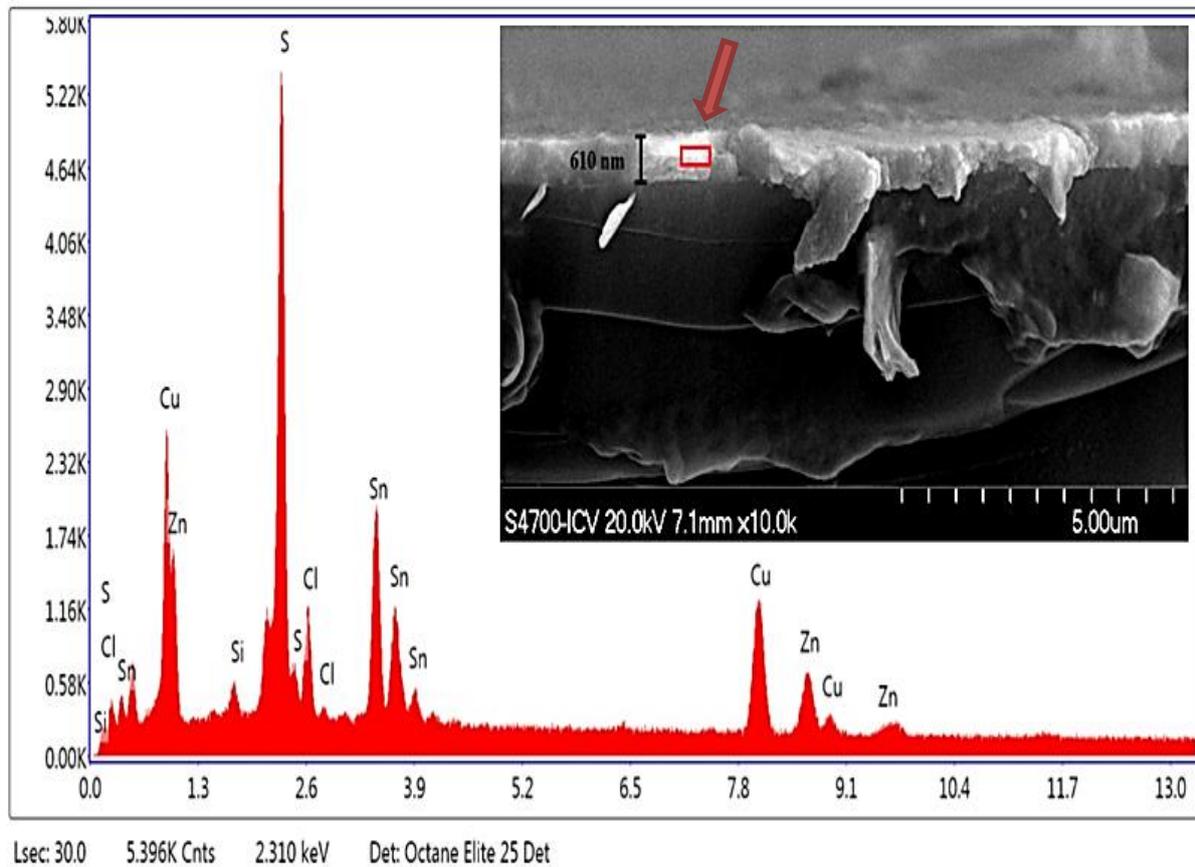


Figure .IV.15. Analyse EDS de la couche mince de CZTS recuit à 500 °C pendant 60 minutes.

Tableau 1: composition de la couche mince CZTS recuit à 500 °C pendant 60 minutes

Elément	Poids %	Atomique %	Erreur %
SiK	1.62	3.04	12.83
S K	26.19	43.11	5.02
ClK	4.90	7.30	8.53
SnL	23.28	10.35	4.95
CuK	28.24	23.46	4.44
ZnK	15.77	12.73	5.81

IV.2.3. Caractérisations optiques

Les propriétés optiques ont été mises en œuvre en utilisant un spectrophotomètre UV VIS-NIR dans la gamme spectrale entre 400 et 900 nm. Les spectres montrent un faible coefficient de transmission (<1%), dans la zone visible limitée entre 300 et 700 nm, indiquant cependant un coefficient d'absorption élevé ($\gg 10^4 \text{ cm}^{-1}$) [160]. Ce résultat est en bon accord avec d'autres études rapportées dans la littérature [136,137,149,161]. De plus, on note que le coefficient de transmittance (T%) diminue quel que soit la durée de recuit.

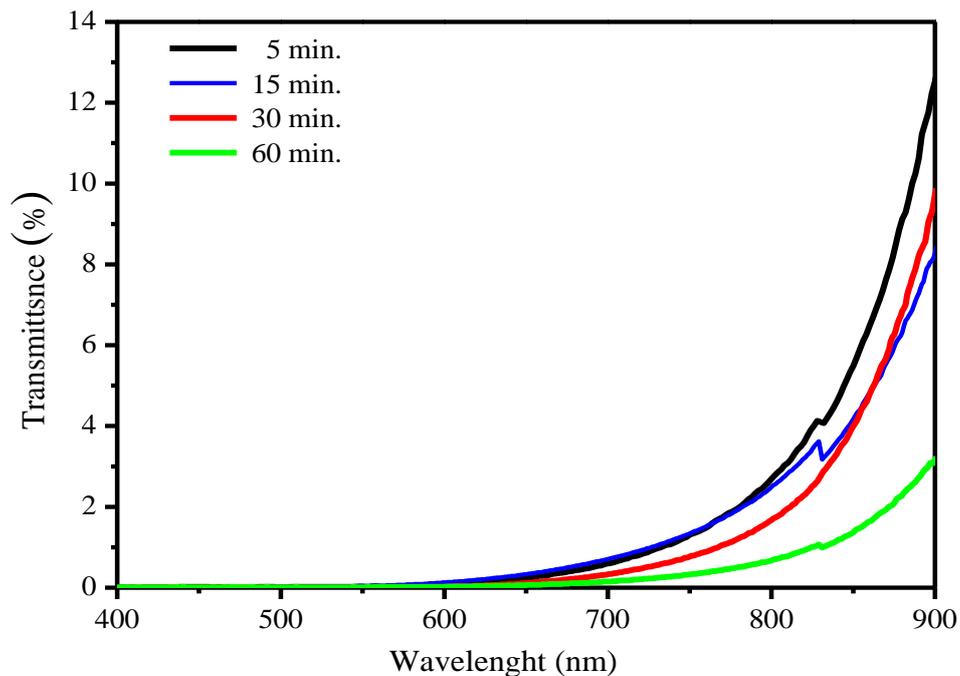


Figure IV.16. Spectres de transmittance des couches minces de CZTS recuits à 500 °C, pendant 5, 15, 30 et 60 minutes.

La bande interdite optique des couches minces de CZTS (figure .IV.17) est estimée à partir du tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$), selon la formule de Tauc pour les semi-conducteurs à écart direct [162]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{IV.9})$$

Où $h\nu$ est l'énergie photonique, α est le coefficient d'absorption, par exemple l'énergie de bande interdite et A est une constante.

La figure.IV.17 montre la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie photonique ($h\nu$) pour les couches minces de CZTS recuits à 500 °C pendant 5, 15, 30 et 60 minutes. Comme indiqué sur la figure.IV.17, la bande interdite optique (E_g) des couches minces de CZTS peut être déterminée en extrapolant la partie linéaire de la courbe au coefficient d'absorption zéro selon la théorie de transition inter-bande directe autorisée. Ainsi, les bandes interdites directes (E_g) de CZTS ont été estimées à 1,62, 1,58, 1,56 et 1,50 eV correspondant à 5, 15, 30 et 60 minutes, respectivement. La diminution de la bande interdite (E_g) est due à la croissance de la taille des grains et probablement liée à la diminution des défauts, en conséquence du processus de recuit. Il convient de mentionner que la bande interdite calculée correspond bien à celle indiquée dans la valeur optimale pour la conversion photoélectrique solaire de 1,50 eV [147,148]. Ces films conviennent comme couche absorbante dans les applications photovoltaïques [149].

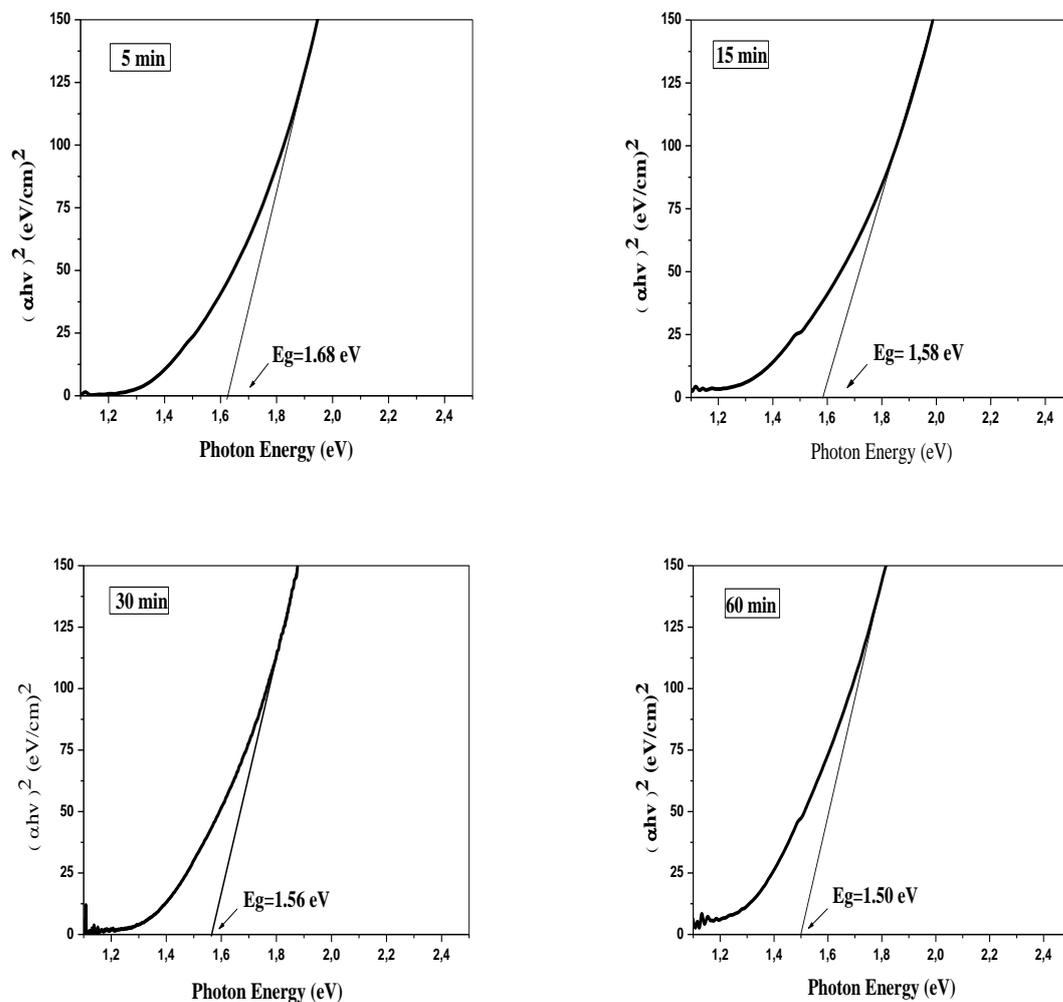


Figure .IV.17. Largeur de la bande interdite (E_g) des couches minces de CZTS recuit à 500 °C pendant 5, 15, 30 et 60 minutes.

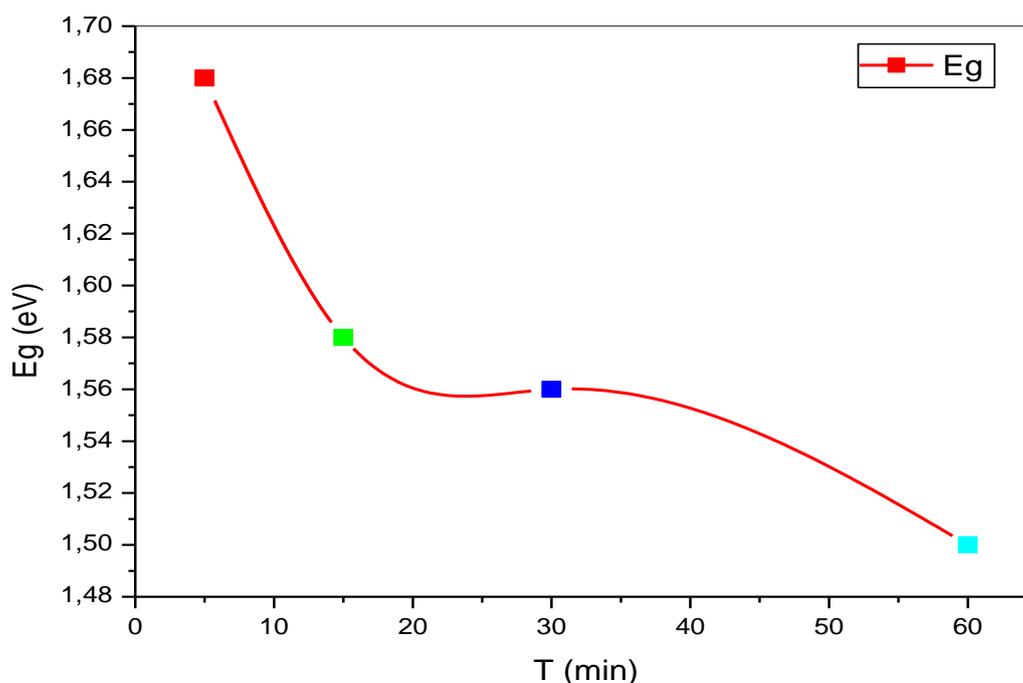


Figure IV.18. *l'évolution de la bande interdite des couches minces de CZTS recuit à 500 °C pendant 5, 15, 30 et 60 minutes.*

IV.2.3.2. Photoluminescence (PL)

La structure électronique des échantillons CZTS a été étudiée par spectroscopie PL. Les spectres de photoluminescence (PL) à température ambiante des couches minces de CZTS recuits à 500 °C pendant 5, 15, 30 et 60 minutes sont représentés sur la figure.IV.19. Les spectres de photoluminescence (PL) enregistrés ont été obtenus en excitant les échantillons avec le rayonnement de 395 nm de la lampe Hg. Quatre pics ont pu être distingués dans la gamme d'énergie de 1-1,7 eV. Les larges bandes observées ont des maximums d'intensité limités entre 1,50 et 1,58 eV, correspondant à la bande interdite optique du CZTS, ce qui correspond bien aux résultats des mesures optiques. Les spectres obtenus (figure.IV.19) illustrent que l'intensité d'émission de PL augmente avec l'augmentation de la durée de recuit. Cette augmentation est probablement due à l'augmentation du taux de recombinaison électron-trou, à la réduction des défauts et à la croissance de la taille des grains.

Ainsi, la bande PL a une forme symétrique typique des semi-conducteurs à forte concentration de défauts (lacunes atomiques, substitutions, interstitiels, anti site Cu-Zn...), ce qui est en accord avec les travaux précédents [163,164]. Comme indiqué dans la littérature, un

grand décalage vers le rouge du pic PL par rapport à E_g et l'élargissement des pics PL peuvent souvent être attribués aux fluctuations potentielles des couches absorbantes CZTS [165-167]. Ils ont attribué la large bande PL détectée entre 1,35 et 1,7 eV à la recombinaison de la paire donneur-accepteur. L'élargissement du pic peut être dû au fait que des cristaux relativement gros produisent plus de défauts que ceux de petits cristaux. Ces défauts peuvent agir comme des centres de recombinaison non radiatifs qui stoppent les recombinaisons de bordure de bande radiative [168].

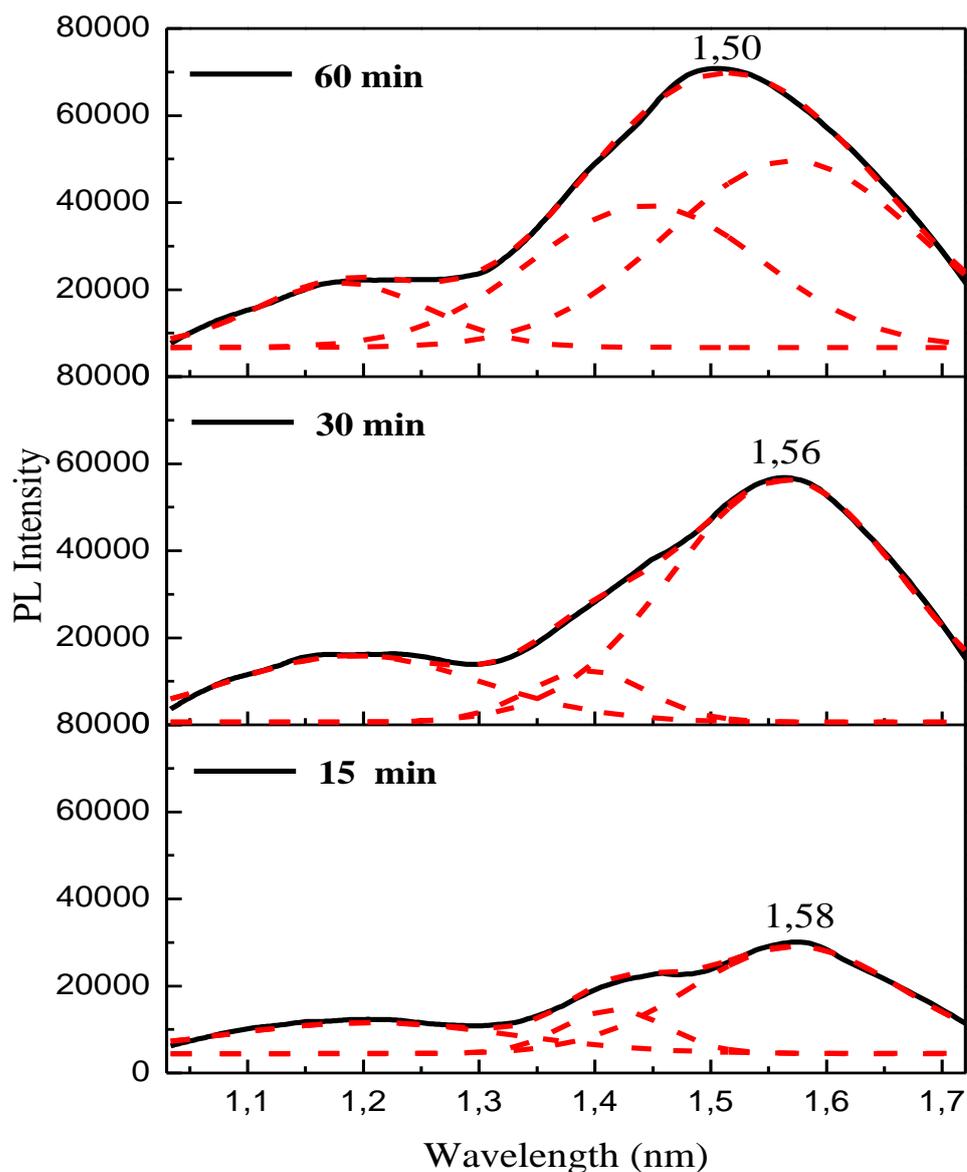


Figure IV.19. Spectres de photoluminescence des couches minces de CZTS recuits à 500 °C pendant 5, 15, 30 et 60 minutes.

IV.2.4. Caractérisation électrique

Les caractérisation électrique est réalisée à l'aide de la méthode de mesure à deux pointes. Dans cette méthode, la chute de tension V à travers l'échantillon et le courant à travers l'échantillon I sont mesurés (figure IV.20) [169], comme le montre la Figure IV. 21. qui illustre le tracé de $I = f(V)$ des couches minces de CZTS recuits à 500 °C pendant 5, 15, 30 et 60 minutes.

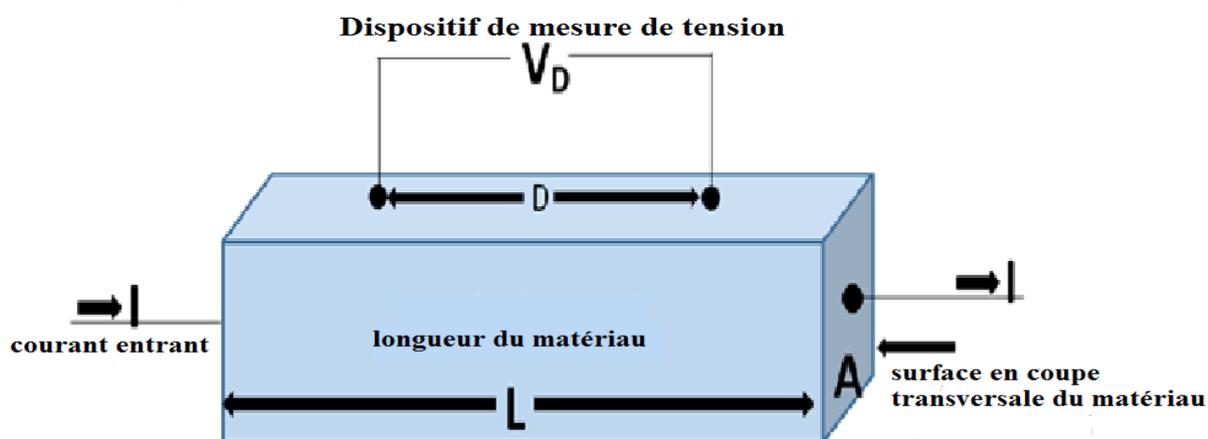


Figure IV.20. Mesure de résistivité électrique par method à deux sondes [169].

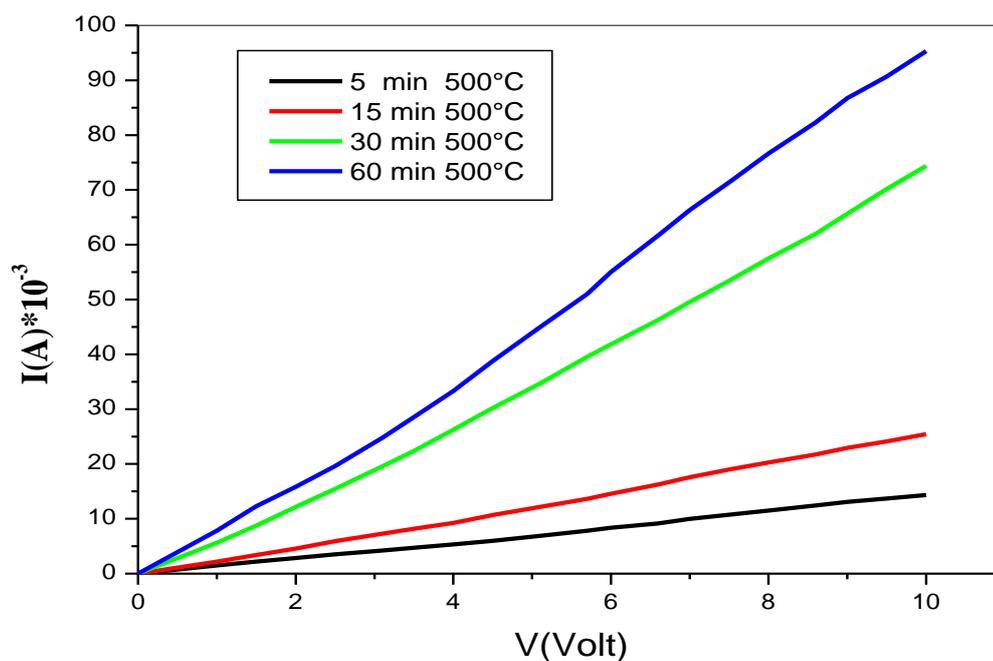


Figure.IV.21. l'intensité du courant (I) en fonction de la chute de tension (V) des

couches minces de CZTS recuits à 500 °C pendant 5, 15, 30 et 60 minutes.

Alors la résistivité est donnée comme [170]

$$\rho = V.A / I.L \quad (\text{IV .10})$$

Qui est égal à

$$\rho = R.A / L \quad (\text{IV .11})$$

Sachant que

$$V = R.I \quad (\text{IV .12})$$

Ainsi, R peut-être extrait de l'ajustement linéaire du tracé $I = f(V)$ (figure IV.21), car R est la pente de ce dernier.

La résistivité est un paramètre d'un matériau montrant sa capacité à conduire un courant électrique. Plus la résistivité est faible, plus les courants peuvent être générés dans le matériau [171]. La figure IV.22 illustre la variation de la résistivité en fonction de du temps de recuits.

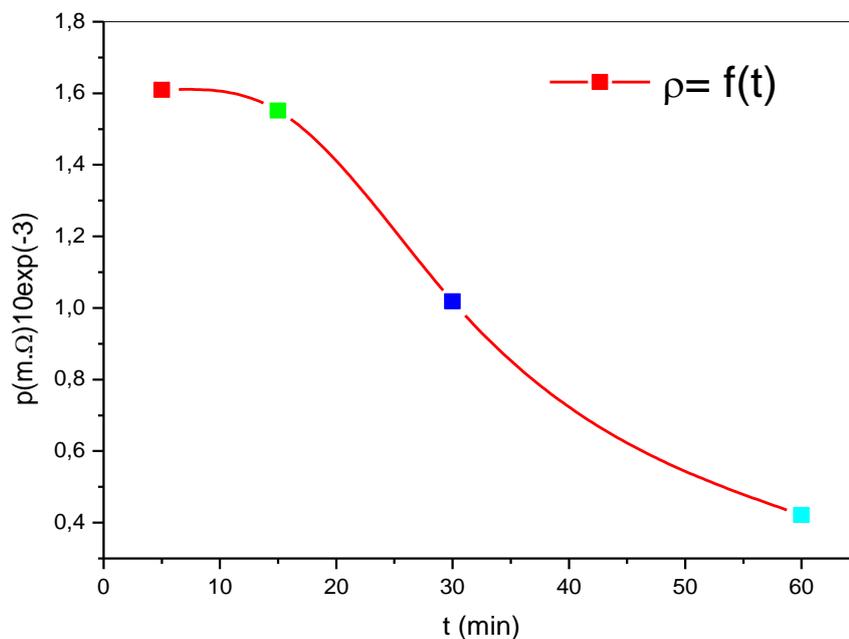


Figure IV.22. *la variation de la résistivité en fonction de temps de recuits.*

Comme le montre la figure IV.22, la résistivité diminue avec l'augmentation de temps de recuits allant de $1.60941.10^{-1}$ à $0.42128.10^{-1}$ $\Omega.cm$. Ceci est en bon accord avec la littérature où la valeur appropriée de la plage de résistivité CZTS est de 10^{-3} à 10^{-1} $\Omega.cm$ [172]. Nous pouvons conclure que la génération du courant augmente avec l'augmentation du temps de recuits, provoquant ainsi l'amélioration de l'efficacité de conversion [173].

CONCLUSION

GÉNÉRALE

Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse, est porté sur l'élaboration, la caractérisation et l'étude des propriétés physiques des couches minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), obtenues par voie sol-gel, à base d'éléments abondants dans la nature, qui constitue ce matériau prometteur.

Les conditions de synthèses expérimentales ont été établies pour l'obtention d'un matériau composite sous forme de couches minces. En plus des paramètres opératoires établis, nous avons fait varier uniquement deux grandeurs de travail au cours l'élaboration des échantillons : la température de recuit et temps de maintien.

Après leur élaboration, les couches minces ont subi une série de caractérisations structurale, morphologique, optique et électrique par l'utilisation des moyens respectifs suivants : diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Raman, Microscopie électronique à balayage (MEB), Spectrométrie X à sélection d'énergie (EDX), Microscopie à force Atomique (AFM), spectroscopie UV-Visible, La photoluminescence (PL) et les mesures électrique.

Dans la première partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de la température de recuis (sans recuit, 200, 300, 400 et 500 °C) pendant un temps de maintien d'une heure (1h). L'étude des propriétés structurales par diffraction des rayons-X (DRX) et la spectroscopie Raman ont affirmé l'obtention uniquement de la phase Kestérite du CZTS, avec une orientation préférentielle dans la direction [112], tout en remarquant l'absence des phases secondaire, binaires et ternaires. Alors que dans le cas des couches minces sans recuit, nous constatons que la nature de celle-ci est amorphe. Nous notons que la taille des cristallites augmente avec l'accroissement de la température de recuit.

Les analyses de la morphologie des couches minces, réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM), ont montré une augmentation de la taille des grains ainsi qu'une rugosité de l'ordre du quelque nanomètre en fonction de l'augmentation de la température de recuit. Cette remarque signifie que les couches minces obtenues par voie sol-gel sont lisses.

La caractérisation par UV-vis dans la gamme de 300 à 900 nm montre que la transmittance (environ de 1%) et le gap optique (de 1,75 à 1,50 eV) sont fonction de la température de recuit. Ils diminuent au fur et à mesure que la température de traitement accrois. Cela démontre que notre matériau pourrai être appliqué en photovoltaïque.

Conclusion générale

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons fixé la température de recuit à 500 °C et nous avons étudié l'impact de temps de maintien (5, 15, 30 et 60 minutes) sur les propriétés physiques des couches minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS).

L'étude des propriétés structurales par spectroscopie Raman et DRX ont permis de mettre en évidence les phases formées suivant les conditions d'élaborations. Les résultats révèlent la formation du composé monophasé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, de composition quasi-stœchiométrique, dans la structure tétragonale kesterite avec une orientation préférentielle suivant la direction [112]. Les spectres de Raman, à 337 cm^{-1} , indiquent une bonne qualité cristalline des couches minces. Nous observons aussi que les couches minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) commence à se cristalliser après 5 minutes de recuit à 500 °C, et que la cristallisation accroît au fur et à mesure que de le temps de recuit augmente. Par conséquent, le temps de maintien est avéré être un facteur important lors de la cristallisation et la formation de la phase Kesterite, qui commence à se former à partir de 5 minutes à la température de 500 °C.

Nous remarquons sur les micrographies du MEB que plus le temps de maintien est grand, plus la taille des cristallites est grande (de 12.22 à 21.23 nm), et plus les micro-tensions ε diminuent. Ce phénomène s'explique par la relaxation des tensions internes et l'augmentation du taux de cristallisation provoquant ainsi la croissance de la taille des grains, lorsque la durée de recuit augmente.

D'après l'étude de la morphologie des couches minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB), nous constatons que la morphologie de surface de l'échantillon recuit pendant 5 minutes à 500 °C est lisse et ne comporte aucune fissure. De plus, l'évolution de la croissance des grains est apparente, quand la durée de recuit augmente de 5 à 60 minutes, à la température de 500 °C. Cette croissance s'est traduite par l'augmentation de la taille des grains et l'augmentation du taux de cristallisation. Il convient de noter que l'échantillon recuit pendant 60 minutes à la température 500°C, est bien cristallisé. Selon les résultats obtenus lors des rayons X et MEB, nous constatons que les couches minces de CZTS obtenues ont une structure cristalline et ceci quelle que soit le temps de maintien. La composition de l'échantillon de couche mince de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) recuit à 500 °C pendant 60 minutes a été déterminée par une analyse EDS. Cette dernière montre le spectre EDS confirmant les pics de Cu (23,46%), Zn (12,73%), Sn (10,35%) et S (43,11%).

La caractérisation optique des couches minces de CZTS par UV-VIS-PIR et Photoluminescence (PL) a montré que les couches minces sont opaques avec une valeur de la transmittance qui reste inférieure à environ de 1 et 5%, pour des temps de maintien égale à 5

Conclusion générale

et 60 min respectivement. Ceci traduit le caractère absorbant des couches CZTS. À mesure que la durée du maintien augmente, la bande interdite optique diminue de 1,62 à 1,50 eV. Ce qui est comparable aux valeurs rapportées dans la littérature. On note que les meilleurs résultats du gap ($E_g \sim 1,5$ eV) sont obtenus à 500 °C et pour un temps de maintien de 60 min. Les valeurs du gap optique confirment que le CZTS est un candidat potentiel pour son utilisation comme couches minces absorbantes dans les cellules solaires. L'analyse par PL confirme aussi les résultats obtenus par UV-Vis-IR et montre que les larges bandes observées ont des maximums d'intensité limité entre 1,50 et 1,58 eV, attribuée à la bande interdite optique du CZTS, correspondant ainsi bien aux résultats des mesures optiques.

Lors de l'analyse électrique, nous remarquons que la résistivité diminue avec l'augmentation de temps de recuits allant de $(1.60941.10^{-1}$ à $0.42128.10^{-1}$ $\Omega.cm$). Ce qui signifie que la génération du courant augmente avec l'augmentation du temps de recuits. Nous pouvons conclure une amélioration de l'efficacité de conversion.

L'étude comparative des résultats des couches minces de Cu_2ZnSnS_4 (CZTS). Nous amène à conclure que les couches minces obtenues à 500°C, pendant 60 minutes possèdent de meilleures propriétés optiques, structurales et électriques.

Au vu des résultats obtenus dans ce travail, les couches minces de CZTS élaborés par sol-gel sont très prometteuses comme couches minces absorbantes, afin de réaliser des cellules solaires photovoltaïques.

Comme perspectives à ce travail, nous continuerons l'élaboration de couches minces de CZTS, et il serait très intéressant d'utiliser les meilleurs absorbeurs obtenus de CZTS dépourvues de phases secondaires, pour élaborer des cellules solaires. Nous pensons que c'est le principal challenge de la filière CZTS au stade prochaine des recherches.

RÉFÉRENCES



RÉFÉRENCES

- [1] EIA, U. International Energy Outlook 2013. US Energy Information Administration (EIA), (2013) DOE/EIA-0383.
- [2] OECD/IEA. Key World Energy Statistic 2015. Retrieved from https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf.
- [3] World Energy Council. World Energy Resources 2013 Survey. Retrieved from, [https://www.worldenergy.org/wpcontent, uploads 09/2013 Complete_WER_2013_Survey](https://www.worldenergy.org/wpcontent/uploads/09/2013/Complete_WER_2013_Survey).
- [4] OECD/IEA. CO2 Emissions from Fuel Combustion. Retrieved from <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO2EmissionsFromFuelCombustionHighlights2015.pdf>. IEA (2015).
- [5] Bundesamt für Strahlenschutz, Die Katastrophe im Kernkraftwerk Fukushima nach dem Seebeben vom 11. März 2011, (2011). [http:// nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0221-201203027611](http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0221-201203027611).
- [6] International Energy Agency, "Key World Energy Statistics 2014," (2014). <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2014.pdf>.
- [7] D. Yue, F. You, and S. B. Darling, "Domestic and Overseas Manufacturing Scenarios of Silicon-Based Photovoltaics: Life Cycle Energy and Environmental Comparative Analysis," *Sol. Energy* 105 (2014) 669-678.
- [8] P. Torcellini, S. Pless, M. Deru, and D. Crawley, "Zero Energy Buildings: a Critical Look at the Definition," National Renewable Energy Laboratory and Department of Energy, US (2006) 550-39833.
- [9] S. Pizzini, "Towards Solar Grade Silicon: Challenges and Benefits for Low Cost Photovoltaics," *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 94 (2010) 1528-1533.
- [10] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier, and M. Powalla, "Properties of Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells with New Record Efficiencies up to 21.7%," *Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett.* 9 (2015) 28-31.
- [11] H. Katagiri, K. Jimbo, W. S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, and A. Takeuchi, "Development of CZTS-Based Thin Film Solar Cells," *Thin Solid Films* 517 (2009) 2455-2460.
- [12] Edison Investment Research, "Indium and gallium overview," (2011). [http://www.edisoninvestmentresearch.com/sectorreports/Indium Gallium Overview 071011.pdf](http://www.edisoninvestmentresearch.com/sectorreports/Indium%20Gallium%20Overview%20071011.pdf).

RÉFÉRENCES

- [13] C. Candelise, M. Winkler, and R. Gross, "Implications for CdTe and CIGS Technologies Production Costs of Indium and Tellurium Scarcity," *Prog. Photovoltaics* 20 (2012) 816-831.
- [14] K. Ito and T. Nakazawa, Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27 (11R) (1988) 2094.
- [15] Nakayama, N. and Ito, K. Sprayed films of stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Applied Surface Science*, 92 (1996) 171-175.
- [16] K. Tanaka, N. Moritake and H. Uchiki, Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(13) (2007) 1199-1201.
- [17] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu and D. B. Mitzi, Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. *Advanced Energy Materials*, 4 (2014) 7.
- [18] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey and S. Guha, Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21(1) (2013) 72-76.
- [19] W. Shockley and H. J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of applied physics*, 32(3) (1961) 510-519.
- [20] A.E. Becquerel, "Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires", *Comptes Rendus des Séances Hebdomadaires*, vol. 9. (1839).
- [21] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, *Journal of Applied Physics*, (1954) 676.
- [22] Solar Power Europe, cited in Emiliano Bellini, "Global solar demand reached 104 GW in 2018", *pv magazine*, 6 March 2019, <https://www.pv-magazine.com/2019/03/06/global-solardemand-reached-104-gw-in-2018> (San Francisco, CA: 28 February 2019) 17-21.
- [23] EUROPEAN PHOTOVOLTAIC INDUSTRY ASSOCIATION. 2012 [cité Février 2013]; source EPIA. Disponible à partir de: <http://www.epia.org/>.
- [24] Le développement du photovoltaïque dans le monde. Disponible à partir de: www.enr.fr. [Accessed: 13-05-2015].
- [25] <http://solutions-energetiquesbourgogne.emonsite.com/pages/technologie/photovoltaique/effet-photovoltaique.html> [Accessed: 18-07-2017].
- [26] R. Cabal, Procédés innovants d'élaboration de cellules photovoltaïques silicium haut rendement adaptés aux substrats silicium minces, Thèse de Doctorat, INES-LCP Laboratoire des Composants Photovoltaïques, INSA de Lyon, France, 2010.
- [27] Nanostructures pour cellules photovoltaïques inorganiques - État de l'art de l'industrie photovoltaïque | Techniques de l'Ingénieur." [Online]. Available: <http://www.techniques->

- ingenieur.fr/base-documentaire/innovations-th10/innovations-en-energie-et-environnement-42503210/nanostructures-pour-cellules-photovoltaïques-inorganiques-nm5200/etat-de-l-art-de-lindustrie-photovoltaïque-nm5200niv10001.html. [Accessed: 14-07-2016].
- [28] Énergie solaire photovoltaïque : fonctionnement des cellules, enjeux, production et futur.” [Online]. Available: <http://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/solaire-photovoltaïque>. [Accessed: 14-07-2016].
- [29] Photovoltaïque : la fièvre pérovskite,” CNRS Le journal. [Online]. Available: <https://lejournal.cnrs.fr/articles/photovoltaïque-la-fievre-perovskite>. [Accessed: 24-03-2016].
- [30] K. Ito and T. Nakazawa, “Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. Part 1, No.11 (1988) 2094–2097.
- [31] C. L. Azanza Ricardo, F. Girardi, E. Cappelletto, R. D’Angelo, R. Ciancio, E. Carlino, P. C. Ricci, C. Malerba, A. Mittiga, R. Di Maggio and P. Scardi. Chloride-based route for monodisperse CZTS nanoparticles preparation. *J. Renewable Sustainable Energy*, 7 (2015) 043150.
- [32] W. Aron, C. Shiyu, W. Su-Huai, and G. Xin-Gao, “Kesterite thin-film solar cells: Advances in materials modelling of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$,” *Advanced Energy Materials*, vol. 2, no. 4 (2012) 400–409.
- [33] S. Siebentritt and S. Schorr, “Kesterites—a challenging material for solar cells,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 20, no. 5 (2012) 512–519.
- [34] S. Schorr, “The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and x-ray diffraction study,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 6 (2011) 1482–1488.
- [35] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, “Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ ($x=s$ and se) photovoltaic absorbers: First-principles insights,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 4 (2009) 041903,.
- [36] A. Lafond, L. Choubrac, C. Guillot Deudon, P. Fertey, M. Evain, and S. Jobic, “X-ray resonant single-crystal diffraction technique, a powerful tool to investigate the kesterite structure of the photovoltaic $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ compound,” *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, vol. 70, no.2 (2014) 390–394.
- [37] K. Rudisch, Y. Ren, C. Platzer-Björkman, and J. Scragg, “Order-disorder transition in B-type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and limitations of ordering through thermal treatments,” *Applied Physics Letters*, vol. 108, no. 23 (2016) 231902.
- [38] J. J. Scragg, L. Choubrac, A. Lafond, T. Ericson, and C. Platzer Björkman, “A lowtemperature order-disorder transition in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 4 (2014) 041911.

RÉFÉRENCES

- [39] S. Bourdais, C. Choné, B. Delatouche, A. Jacob, G. Larramona, C. Moisan, A. Lafond, F. Donatini, G. Rey, S. Siebentritt, A. Walsh, and G. Dennler, "Is the Cu/Zn disorder the main culprit for the voltage deficit in kesterite solar cells?," *Advanced Energy Materials*, vol. 6, no. 12 (2016) 1502276.
- [40] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, S.-H. Wei, Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First principles insights, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 041903.
- [41] S. Schorr, H.-J. Hoebler, M. Tovar, A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series, *Eur. J. Mineral.* 19 (2007) 65-73.
- [42] S. Chen, A. Walsh, X.-G. Gong, S.-H. Wei, Classification of Lattice Defects in the Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Earth-Abundant Solar Cell Absorbers, *Adv. Mater.* 25 (2013) 1522-1539.
- [43] V. Kosyak, N. B. Mortazavi Amiri, A. V. Postnikov, M. A. Scarpulla, Model of native point defect equilibrium in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and application to one-zone annealing, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 124501.
- [44] L. E. Valle Rios, K. Neldner, G. Gurieva, S. Schorr, Existence of offstoichiometric single phase kesterite, *J. Alloys Compd.* 657 (2016) 408-413.
- [45] J. Paier, R. Asahi, R. Wahl, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 115126.
- [46] P. Bonazzi, L. Bindi, G.P. Bernardini, S. Menchetti, *Canadian Mineralogist.* 41 (2003) 639-647.
- [47] A. O. Fedorchuk, O. V. Parasyuk, I. V. Kityk. *Maer.ChemPhys.* V.139, (2013), 92
- [48] Emsley J. *The Elements* (Oxford University Press, Oxford, 1997).
- [49] B.T. Jheng, P.T. Liu and M.C. Wu, A promising sputtering route for dense $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber films and their photovoltaic performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128 (2014) 275-282.
- [50] L. Guo, Y. Zhu, O. Gunawan, T. Gokmen, V. R. Deline, S. Ahmed, L. T. Romankiw and H. Deligianni, " Electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cell with 7% power conversion efficiency", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 22 (2014) 58-68.
- [51] A. Walsh, S. Chen, S.-H. Wei and X.-G. Gong. Kesterite thin-film solar cells: Advances in materials modelling of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Adv. Energy Mater.* 2(4), (2012) 400–409.
- [52] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh and S.H. Wei. Defect physics of the kesterite thin film solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Applied Physics Letters*, 96(2) (2010) 021902.

RÉFÉRENCES

- [53] S. Chen, J. H. Yang, X. G. Gong, A. Walsh and S. H. Wei. Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Physical Review B*, 81(24) (2010) 245204.
- [54] A. Nagoya, R. Asahi, R. Wahl and G. Kresse. Defect formation and phase stability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic material. *Physical Review B*, 81(11) (2010) 113202.
- [55] N. Nakayama and K. Ito, "Sprayed films of stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ", *Applied Surface Science* 92 (1996) 171–175.
- [56] J. Zhang and L. Shao, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sulfurizing different multilayer metal precursors", *Science in China Series E: Technological Sciences* 52 (2009) 269- 272.
- [57] F. Liu, K. Zhang, Y. Lai, J. Li, Z. Zhang and Y. Liu, "Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by DC reactive magnetron sputtering for photovoltaic applications", *Electrochemical and Solid-State Letters* 13 (2010) 379-381.
- [58] G. S. Babu, Y. B. Kumar, P. U. Bhaskar and V. S. Raja, "Effect of post-deposition annealing on the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for a solar cell absorber layer", *Semiconductor Science Technology* 23 (2008) 1-12.
- [59] H. Katagiri, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells", *Thin Solid Films* 480 (2005) 426-432.
- [60] E. A. Lund, H. Du, W. M. H. Oo, G. Teeter and M. A. Scarpulla, "Investigation of combinatorial coevaporated thin film $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (II): Beneficial cation arrangement in Cu-rich growth," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 17 (2014) 173503.
- [61] I. D. Olekseyuk, I. V. Dudchak and L. V. Piskach, "Phase equilibria in the Cu_2S – ZnS – SnS_2 system," *J. Alloys Compd.*, vol. 368, no. 1–2 (2004) 135–143.
- [62] J. J. Scragg and web-support@bath.ac.uk, "Studies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films prepared by sulfurisation of electrodeposited precursors," phd, University of Bath, 2010.
- [63] R. Wagner and H.-D. Wiemhöfer, "Hall effect and conductivity in thin films of low temperature chalcocite Cu_2S at 20 °C as a function of stoichiometry," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 44, no. 8 (1983) 801–805.
- [64] C. Wu, Z. Hu, C. Wang, H. Sheng, J. Yang and Y. Xie, "Hexagonal Cu_2SnS_3 with metallic character: Another category of conducting sulfides," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 14 (2007)143104.
- [65] H. Flammersberger, Experimental study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films for solar cells. 2010.
- [66] M. Y. Nadeem and W. Ahmed, "Optical Properties of ZnS Thin Films," *Turk. J. Phys.*, vol. 24, no. 5 (2000) 651–659.

RÉFÉRENCES

- [67] 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," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 5 (2011) 1912.
- [68] H. H. Takuya Kato, "Characterization of Front and Back Interfaces on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin-Film Solar Cells," 27th EPSEC Frankf, 2012.
- [69] A. Weber, Wachstum von Dünnschichten des Material systems Cu-Zn-Sn-S. PhD thesis, Friedrich Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, (2009).
- [70] C. Malerba. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and solar cells: material and device characterization. PhD thesis, University of Trento, (2014).
- [71] P. S. McLeod, L. D. Partain, D. E. Sawyer and T. M. Peterson, Photoconductivity of sputtered Cu_xS films. *Applied Physics Letters*, 45, (4), (1984) 472–474.
- [72] P. Lukashev, W. R. L. Lambrecht, T. Kotani and M. van Schilfgaarde. Electronic and crystal structure of $\text{Cu}_2\text{-xS}$: Full-potential electronic structure calculations. *Physical Review B*, 76, (19), (2007) ID 195202.
- [73] A. Sanchez-Juarez and A. Ortíz, Effects of precursor concentration on the optical and electrical properties of Sn_xS_y thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition. *Semiconductor Science and Technology*, 17 (9) (2002)931.
- [74] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé and A. F. da Cunha. A study of ternary Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(21) (2010) 215403.
- [75] F. Liu, K. Zhang, Y. Lai, J. Li, Z. Zhang and Y. Liu, "Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by DC reactive magnetron sputtering for photovoltaic applications", *Electrochemical and Solid-State Letters* 13 (2010) 379-381.
- [76] R. Chalapathy, G.S. Jung, B.T. Ahn, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by sulfurization of Cu/ZnSn/Cu pprecursor layers in sulfur atmosphere for solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011) 16-21.
- [77] K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W.S. Maw, H. Araki, K. Oishi, H. Katagiri, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials", *Thin Solid Films* 515 (2007) 97-99.
- [78] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey and S. Guha, "Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 21 (2013) 72-76.
- [79] A. V. Moholkar, S. S. Shinde, G. L. Agawane, S. H. Jo, K. Y. Rajpure, P. S. Patil, C. H. Bhosale and J. H. Kim, "Studies of compositional dependent CZTS thin film solar cells by

RÉFÉRENCES

pulsed laser deposition technique: An attempt to improve the efficiency ", Journal of Alloys and Compounds 544 (2012) 145-151.

[80] S. Ahmed, K. B. Reuter, O. Gunawan, L. Guo, L. T. Romankiw, H. Deligianni, "A high efficiency electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell", Advanced Energy Materials 2 (2012) 253-259.

[81] T. Washio, T. Shinji, S. Tajima, T. Fukano, T. Motohiro, K. Jimbo and H. Katagiri, "6% Efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells using oxide precursors by open atmosphere type CVD", Journal of Materials Chemistry 22 (2012) 21-24.

[82] Z. Su, K. Sun, Z. Han, H. Cui, F. Liu, Y. Lai, J. Li , X. Hao, Y. Liu and M. A. Green, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with 5.1% efficiency via thermal decomposition and reaction using a non-toxic sol–gel route", Journal of Materials Chemistry A 2 (2014) 500-509.

[83] N. Attaf, Etude Energétique d'une Décharge Luminescente Utilisée dans le Dépôt de Couches Minces de a Si :H, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine (2011).

[84] J. Seol, , S. Lee, J. Lee, H. Nam and K. Kim, "Electrical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by rf magnetron sputtering process", Solar Energy Materials and Solar Cells 75 (2003) 155-162.

[85] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito and T. Motohiro, "Enhanced Conversion Efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Based Thin Film Solar Cells by Using Preferential Etching Technique", Applied Physics Express 1 (2008) 1-2.

[86] T. Kato, H. Hiroi, N. Sakai, S. Muraoka and H. Sugimoto, "Characterization of front and back interfaces on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cells", Proc. of the 27th EU-PVSEC, (2012) 2236-2239.

[87] T. Tanaka, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo and H. Ogawa, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by co evaporation", Physica Status Solidi C3 (2006) 44-47.

[88] K. Moriya, K. Tanaka and H. Uchiki, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cell prepared by pulsed laser deposition", Japanese Journal of Applied Physics (9A) 46 (2007) 5780- 5781.

[89] D. Lincot, "Electrodeposition of semiconductors", Thin Solid Films 487 (2005) 40-48.

[90] D. R. Johnson, "Microstructure of electrodeposited CdS/CdTe cells", Thin Solid Films 361-362 (2000) 321-326.

[91] F. Sella , X. Moghrabi, "La fabrication des écrans à cristaux liquides à matrice active : les améliorations visent à diminuer les coûts pour rendre les grands formats accessibles un public plus large", Promotion IFI 2003.

RÉFÉRENCES

- [92] T. Tawara, I. Suemune and H. Kumano. *Physica E*, 13 (2002) 403.
- [93] C. Yu and L. C. Klein, *Am. Ceram. Soc.*, 75(9) (1992) 338.
- [94] G. H. Haertling, *Vue. Sci. Technol. A*, 9(3) (1991) 414.
- [95] G. Brambilla, P. Gerontopoulos and D. Neri. *Ener. Nucl.* 17 (1970) 217.
- [96] G. Yi and M. Sayer. *Ceram. Bull.*, 70(7) (1991) 1173.
- [97] M. Ferrari. R. Camprostrini. G. Carturan and M. Montagna. *Phyl. Magazine B*, 65 (1992) 251.
- [98] Sébastien Sallard, Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan (2004).
- [99] Y. Kagaruma. *Phys. Rev. B*, 38(14) (1988) 9797.
- [100] D. Gallagher and T.A. Ring, *Chimia*, 43 (1989) 298-304.
- [101] L. Xu, K. Chen, J. Zhu, H. Chen, H. Huang, J. Xu and X. Huang, *Superlattices and Microstructures*, 29 (2001) 67.
- [102] C. J. Brinker and G. W. Sherrer, "Sol-gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press. San Diego, California, USA (1989).
- [103] Katarzyna Raulin-Woznica, Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille (2008).
- [104] R. E. Timms, *Journal of Chemical Society A*, (1971) 1969-1974.
- [105] Yacine Masmoudi, Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris (2006).
- [106] Sébastien Rabaste, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon (2002).
- [107] C. J. Brinker. A. J. Hurd, G.C. Frye. P. R. Shunkand and C. S. Ashley, *J. Ceram. Soc. Japan*, 99 (1991) 862.
- [108] D. E. Bornside, C. W. Macosko and L. E. Scriven, *J. Imaging Technol*, 13 (1987) 122.
- [109] D. Meyerhofer, *J. of Appl. Phys*, 49 (1978) 3993.
- [110] C. J. Brinker and A. J. Hurd, *Thin solid films*, 4 (1994) 1231.
- [111] G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, 121 (1990) 104.
- [112] J. D. Wright and N. A. J. M. Sommerdijk, "Sol-Gel Materials Chemistry and Applications", Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam (2001).
- [113] N. Begum, A. S. Bhatti, F. Jabeen, S. Rubini and F. Martelli, "Nanotechnology and Nanomaterials: Nanowires", Chapitre 13, Intech (2010).
- [114] <http://www.cea.fr/technologies/les-microscopes/le-microscope-electronique-a-balayage-meb>.
- [115] Hanene Bensouyad, Thèse de doctorat, Université Constantine 1 (2011).
- [116] <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/uvspec.htm>.

RÉFÉRENCES

- [117] R. Jurgen Meyer-Arendt, introduction to classical and modern optics, fourth edition, published by prentice-hall Inc, (1995).
- [118] <http://www.lpa.ens.fr/spip/spip.php?article226>.
- [119] T. SlimaniTlemçani, F. Cherkaoui El Moursli, M. Taibi, F. Hajji, E.B. Benamar, S. Colis, G. Schmerber, D. Muller, A. Slaoui, A. Dinia and M. Abd-Lefdil, "One step electrodeposited CZTS thin films: Preparation and characterization", Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC) IEEE (2014)89-93.
- [120] M. Jiang and X. Yan, "Cu₂ZnSnS₄ Thin Film Solar Cells: Present Status and Future Prospects", Chapitre5 : Solar Cells-Research and Application Perspectives (2013)107-143.
- [121] S. G. Lee, J. Kim, H. S. Woo, Y. Jo, A. I. Inamdar, S. M. Pawar, H. S. Kim, W. Jung, H. S. Im, "Structural, morphological, compositional, and optical properties of single step electrodeposited Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films for solar cell application", Current Applied Physics 14 (2014) 254-258.
- [122] Y. Lin, S. Ikeda, W. Septina, Y. Kawasaki, T. Harada, M. Matsumura, "Mechanistic aspects of preheating effects of electrodeposited metallic precursors on structural and photovoltaic properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films", Solar Energy Materials and Solar Cells 120 (2014) 218-225.
- [123] S. M. Pawar, B. S. Pawar, A. V. Moholkar, D. S. Choi, J. H. Yun, J. H. Moon, S. S. Kolekar, J. H. Kim, "Single step electrosynthesis of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films for solar cell application", ElectrochimicaActa 55 (2010) 57-61.
- [124] J. J. Scragg, Thèse de doctorat, Université de Bath 2011,"Synthesis and Characterisation by Electrochemical Methods, Copper Zinc Tin SulfideThin Films for Photovoltaics".
- [125] B. D. Cullity, S. R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction Reading, Addison-Wesley, London, 3 (1978) 77-73950.
- [126] M. Dimitrievska, A. Fairbrother, X. Fontané, T. Jawhari, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, " Multiwavelength excitation Raman scattering study of polycrystallinekesterite Cu₂ZnSnS₄ thin films", Applied Physics Letters 104 (2014) 1-5.
- [127] M. R. Byeon, E. H. Chung, J. P. Kim, T. E. Hong, J. S. Jin, E. D. Jeong, J. S. Bae, Y. D. Kim, S. Park, W. T. Oh, Y. S. Huh, S. J. Chang, S. B. Lee, I. H. Jung, J. Hwang, "The effects for the deposition temperature onto the structural, compositional and optical properties of pulsed laser ablated Cu₂ZnSnS₄ thin films grown on soda lime glass substrates", Thin Solid Films 546 (2013) 387-392.

RÉFÉRENCES

- [128] C. Y. Peng, T. P. Dhakal, S. Garner, P. Cimo, S. Lu, C. R. Westgate, *Thin Solid Films*, 562 (2014) 574-577.
- [129] K. Tanaka, Y. Fukui, N. Moritake, H. Uchiki, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95 (2011) 838-842.
- [130] S. Y. Chen, L. W. Wang, A. Walsh, X. G. Gong, S. H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 2012, 10 (2013) 00712
- [131] C. Malerba, F. Biccary, C. L. A. Ricardo, M. Valentini, R. Chierchia, M. Muller, A. Santoni, E. Esposito, P. Mangiapane, P. Scardi, et al. *J. Alloys Compd*, 582 (2014) 528-534.
- [132] C. H. Ruan, C. C. Huang, Y. J. Lin, G. R. He, H. C. Chang, Y. H. Chen, *Thin Solid Films*, 550 (2014) 525-529.
- [133] S. Chen, L. W. Wang, A. Walsh, X. G. Gong and S. H. Wei, “Abundance of CuZn + SnZn and 2CuZn + SnZn defect clusters in kesterite solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 22 (2012) 223901.
- [134] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang and S. Guha, “The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 6 (2011) 1421–1436.
- [135] N. Kamoun, H. Bouzouita and B. Rezig, Fabrication and characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by spray pyrolysis technique, *Thin Solid Films*, 515(15) (2007) 5949–5952.
- [136] T. Todorov, M. Kita, J. Carda, P. Escibano, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2541–2544.
- [137] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, S. H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 041903.
- [138] A. Benami, Effect of CZTS Parameters on Photovoltaic Solar Cell from Numerical Simulation, *Journal of Energy and Power Engineering* 13 (2019) 32-36.
- [139] H. J. Hsu, N. H. Yang, R. S. Tang, T. M. Hsu, H. L. Hwang, *J. Cryst. Growth*: 20 (1984) 83.
- [140] H. Y. Ueng, H. L. Hwang, *J. Phys. Chem. Solids*. 50 (1989) 1297.
- [141] J. Han, C. Spanheimer, G. Haindl, G. Fu, V. Krishnakumar, J. Schaffner, C. Fan, K. Zhao, A. Klein, W. Jaegermann, *Materials Research Bulletin*, 46 (2011) 194.
- [142] S. U. Shaikh, F. Y. Siddiqui, D. J. Desale, A. V. Ghule, F. Singh, P. K. Kulriya, R. Sharma, *Radiation Phys. Chem*, 106 (2015) 193.
- [143] K. Tanaka, Y. Fukui, N. Moritake, and H. Uchiki, “Chemical composition dependence of morphological and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by sol–gel sulfurization and Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cell efficiency,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 3 (2011) 838–842.

RÉFÉRENCES

- [144] S. Chen, A. Walsh, X. G. Gong and S. H. Wei, “Classification of Lattice Defects in the Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Earth-Abundant Solar Cell Absorbers,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 11 (2013) 1522–1539
- [145] Norio Nakayama, Kentaro Ito *Applied Surface Science*, 92 (1996) 171-175.
- [146] H. Katagiri, *Thin Solid Films*, 426 (2005) 480-481.
- [147] H. Araki, Y. Kubo, K. Jimbo, W.S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, A. Takeuchi, *Phys. Status Solidi C* 6 (2009) 1266–1268.
- [148] J. J. Scragg, P. J. Dale, L. M. Peter, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2481–2484.
- [149] W. Daranf, M. S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, *J Alloy Compd* 542 (2012) 22–27.
- [150] H. Yoo, J. Kim, Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using sulfurization of stacked metallic films, *Thin Solid Films* 518 (2010) 6567–6572.
- [151] O. P. Singh, N. Muhunthan, K. S. Gour, R. Parmar, M. Dalai, P. Kulriya, S. Pillai, V. N. Singh, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 52 (2016) 38–45.
- [152] A. V. Moholkar, S. S. Shinde, A. R. Babar, Kyu-Ung Sim, Hyun Kee Lee, K. Y. Rajpure, P. S. Patil, C. H. Bhosale, J. H. Kim, *J Alloy Compd* 509 (2011) 7439–7446.
- [153] Aron Walsh, Shiyong Chen, Su-Huai Wei, and Xin-Gao Gong. *Advanced Energy Materials*, 2(4) (2012) 400-409.
- [154] J. Henrya, K. Mohanraj, G. Sivakumarb, *J Asian Ceramic Societies* 4 (2016) 81–84.
- [155] R. Moreno, E. A. Ramírez, G. Gordillo Guzmán, *J. Phys. Conf. Ser.* 687 (2016) 012041.
- [156] M. A. Islam, M. S. Hossain, M. M. Aliyu, J. Husna, M. R. Karim, K. Sopian, N. Amin, In *Proceedings of 38IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, (2012) 000151.
- [157] M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok, E. Mellikov, *Phys. Status Solidi A* 205 (2008) 167–170.
- [158] P. A. Fernandes, P. M. P. Salome, A. F. da Cunha, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2519–2523.
- [159] S. Schorr, H. J. Hoebler, M. Tovar, *Eur. J. Mineral* 19 (2007) 65–73.
- [160] J. Henrya, K. Mohanraj, G. Sivakumarb, *J Asian Ceramic Societies* 4 (2016) 81–84.
- [161] C. Steinhagen, M. G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, B. Koo, B. A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12554–12555.
- [162] J. J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductor*, Plenum Press, New York, 1976.
- [163] M. Grossberg, T. Raadik, J. Raudoja, J. Krustok, *Curr. Appl Phys.* 14 (2014) 447–450.
- [164] X. He, H. Shen, W. Wang, J. Pi, Y. Hao, X. Shi, *Appl. Surf. Sci.* 282 (2013) 765–769.

RÉFÉRENCES

- [165] T. Gokmen, O. Gunawan, T. K. Todorov, D. B. Mitzi, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 103506-1-5.
- [166] J. Mattheis, U. Rau, J. H. Werner, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 113519.
- [167] D. P. Halliday, R. Claridge, M. C. J. Goodman, B. G. Mendis, K. Durose, J D Major *J Appl Phys* 113 (2013) 223503-1-10.
- [168] B. A. Kulp, H. Kelley, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 1057.
- [169] B. K. Sharma. *Industrial chemistry (including chemical engineering)*.1st ed. New Delhi: Goel publishing house, 1991.
- [170] Y. SINGH. Electrical resistivity measurements: A Review, *International Journal of Modern Physics: Conference Series.* 22 (2013) 745–756.
- [171] A.V. Moholkar, S. S. Shinde, A. R. Babar, Kyu-Ung Sim, HyunKee Lee, K. Y. Rajpure, P. S. Patil, C. H. Bhosale, J. H. Kim, *J AlloyCompd* 509 (2011) 7439 –7446.
- [172] H. Katagiri, k. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, S. Miyajima. *Sol. Energy. Mater Sol. Cells*, 65 (2001) 141-148.
- [173] H. Herichea, Z. Rouabaha, S. Benabbesa , L. Selmani. Thickness optimization of various layers of CZTS solar cell, *Journal of New Technology and Materials*.04, 01 (2014) 27-30.

RESUMES



إعداد وتوصيف الأغشية الرقيقة من مواد CZTS (Cu Zn Sn S) بواسطة جل سول للتطبيق الكهروضوئي

ملخص:

في الآونة الأخيرة، تم إنجاز عمل كبير على أشباه الموصلات الرباعية المركبة مثل CZTS (Cu_2ZnSnS_4)، بسبب بساطتها، وتكلفتها المنخفضة وفوق كل هذا مرونتها في الجمع بين العديد من المركبات الكيميائية، لجعلها طبقة ماصة جيدة للخلايا الشمسية الرقيقة ومولد الطاقة الحرارية. تعتبر الشرائح الرقيقة من نوع CZTS نوعاً من أشباه الموصلات ذات فجوة النطاق المباشر من النوع p مع قيمة هذه الفجوة 1.5 إلكترون فولت (eV) لتحويل الطاقة الكهروضوئية، وتتميز بمعامل امتصاص كبير ($> 10^4 \text{ سم}^{-1}$). الهدف من العمل الحالي هو دراسة تأثير درجة حرارة التلدين ومدة التلدين الأمثل لتشكيل طبقة رقيقة من CZTS النقي. لهذا قمنا بتطوير عملية بسيطة وغير سامة وخالية من الكبريت باستخدام عملية سائل-هلام (sol-gel) وقنوات التفريغ لتحضير الطبقات الرقيقة من مرحلة CZTS النقية المودعة على ركائز زجاجية بواسطة تقنية الطلاء بالغمس والتلدين عند درجات حرارة مختلفة، وأوقات التلدين المختلفة. درسنا تأثير درجة حرارة التلدين على الخصائص البصرية للشرائح الرقيقة CZTS. فوجدنا أن زيادة درجة حرارة التلدين من 200 إلى 500 درجة مئوية لمدة ساعة واحدة قللت من فجوة الطاقة من 1.72 إلى 1.50 فولت. لذا، فقد رأينا أن هذه الطبقات الرقيقة جيدة للخلايا الشمسية. هذه النتائج المشجعة دفعتنا إلى دراسة تأثير مدة التلدين من 5 إلى 60 دقيقة على خصائص الشرائح الرقيقة من CZTS. تمت دراسة العينات التي تم الحصول عليها من خلال العديد من التقنيات مثل XRD، مطيافية رامان، SEM، مجهر القوة الذرية (AFM)، مطيافية للأشعة فوق البنفسجية واللمعان الضوئي. أكد تحليل XRD، تكوين مركب Cu_2ZnSnS_4 أحادي الطور، الذي تم تأكيده بواسطة مطيافية رامان، من تكوين شبه متكافئ، في البنية الكيستريت مع اتجاه تفضيلي على طول الاتجاه (112). يزداد حجم الحبوب كلما زادت مدة التلدين وزادت درجة حرارة التلدين أيضاً، وهي نتيجة أكدتها SEM. أما دراسة المورفولوجيا بواسطة تقنية المسح بالمجهر الإلكتروني (SEM) و مجهرية القوة الذرية (AFM) أكدت أن الشرائح الرقيقة التي يتم إنتاجها على هذا النحو هي متجانسة، بدون تشقق، من بنية النانومترية وذات خشونة منخفضة جداً (برتبة 1 نانومتر).

يكشف تحليل القياسات الضوئية أن للطبقات معامل امتصاص مرتفع نسبياً في الطيف المرئي مع انخفاض فجوة النطاق بمقدار 1.62-1.50 eV، وهو قريب إلى حد ما من القيمة المثلى لخلية الطاقة الشمسية. أما اطياف الاستضاءة الضوئية (PL) يبين نطاقات عريضة ذات شدة محدودة بحد أقصى بين 1.62 و 1.50 فولت، تقابل فجوة النطاق البصري لـ CZTS وتزداد بزيادة وقت التلدين.

كما بينت دراسة الخصائص الكهربائية باستعمال I(V) أن زيادة مدة التلدين يحسن الخصائص الكهربائية للبنية. بالإضافة إلى ذلك، تناولنا دراسة مشكلة الأطوار الثانوية واقترحت طريقة لتجنب تكوينها.

الكلمات المفتاحية: CZTS، طلاء بالغمس، سائل الهلام، DRX، خلية شمسية، الاستضاءة الضوئية.

Elaboration and characterization of thin films of CZTS material (Cu Zn Sn S) by sol gel for photovoltaic application

Abstract

Recently, considerable work has been done on the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) quaternary compound semiconductor, due to its simplicity, low cost and above all its flexibility in the combination of several chemical compounds, to make it a good absorbent layer for thin film solar cells and thermoelectric energy generator. CZTS thin films are a kind of p-type direct band gap semiconductor with a band gap value of $E_g \approx 1.5$ eV for photoelectric energy conversion and are characterized by a large absorption coefficient ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$). In this way, the aim of the present work is to study the parameters of the annealing temperature and optimal annealing time for the formation of pure CZTS thin layer. For this, we have developed a simple and non-toxic sulfur-free process using the sol gel process and the vacuum channels to prepare the thin layers of pure CZTS phase deposited on glass substrates by dip-coating technique and annealed at different temperatures. and different annealing times. We studied the effect of annealing temperature on the optical properties of CZTS thin films. The last ones were deposited by dip-coating technique using the sol-gel method. They found that increasing the annealing temperature from 200 to 500 °C for one hour (1h) reduced the energy gap from 1.72 to 1.50 eV. So, they judged that these thin layers are good for solar cells. Consideration of these results prompted us to study the effect of the annealing time from 5 to 60 min on the properties of CZTS thin films. The samples obtained were studied by several techniques such as XRD, Raman spectroscopy, SEM, Atomic force microscopy (AFM), UV-vis spectroscopy and photoluminescence. Confirmed by Raman spectroscopy, XRD analysis reveals the formation of a single-phase $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ compound, of quasi-stoichiometric composition, in the tetragonal structure of kesterite with a preferential orientation along the direction [112]. The grain size tends to increase as the duration of the annealing increases and the temperature of the annealing also increases, a result confirmed by SEM. The study of the morphology by SEM and AFM confirms that the thin films thus produced are homogeneous, without cracking, of nanometric structure and having a very low roughness (of the order of 1 nm).

Optical measurements analysis reveals that the layers have a relatively high absorption coefficient in the visible spectrum with a range gap of 1.62–1.50 eV, which is somewhat close to the optimal value of the solar cell. The Luminous Spectra (PL) shows broad bands with a limited intensity of a maximum between 1.62 and 1.50 eV, corresponding to the optical range gap of CZTS and increasing with the annealing time.

The study of electrical properties using I(V) also showed that increasing annealing time improves the electrical properties of the structure.

In addition, we examined the problem of secondary phases and suggested a way to avoid its formation.

Keywords: CZTS, dip-coating, sol gel, DRX, solar cell, PL.

Résumé

Récemment, un travail considérable a été fait sur le semi-conducteur de composé quaternaire $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), en raison de sa simplicité, son faible coût et surtout sa souplesse dans la combinaison de plusieurs composés chimiques, pour en faire une bonne couche absorbante pour les cellules solaires à couches minces et générateur d'énergie thermoélectrique. Les couches minces CZTS sont une sorte de semi-conducteur à bande interdite directe de type p avec une valeur de bande interdite de $E_g \approx 1,5$ eV pour la conversion d'énergie photoélectrique et sont caractérisés par un grand coefficient d'absorption ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$). De cette manière, le but du présent travail est d'étudier les paramètres de la température de recuit et la durée de recuit optimale pour la formation de couche mince CZTS pur. Pour cela, nous avons développé un procédé simple et non toxique sans sulfuration utilisant le procédé sol gel et les voies de vide pour préparer les couches minces de phase CZTS pure déposés sur des substrats en verre par la technique de dip-coating et recuits à différentes température et avec de durées différentes. Nous avons étudié l'effet de la température de recuit sur les propriétés optiques des couches minces CZTS. Ces dernières ont été déposées par technique de dip-coating utilisant la méthode sol-gel. Nous avons constaté que l'augmentation de la température de recuit de 200 à 500 °C pendant une heure réduit la bande interdite d'énergie de 1,72 à 1,50 eV. Ainsi, ils nos jugé que ces couches minces sont bons pour les cellules solaires. Ainsi, la considération de ces résultats nous a incités à étudier l'effet de la durée de recuit de 5 à 60 min sur les propriétés des couches minces CZTS. Les échantillons obtenus ont été étudiés par plusieurs techniques telles que la XRD, la spectroscopie Raman, la SEM, Microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie UV-vis et la photoluminescence. Confirmée par spectroscopie Raman, l'analyse XRD révèle la formation d'un composé monophasé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, de composition quasi-stœchiométrique, dans la structure tétragonale de kesterite avec une orientation préférentielle le long de la direction [112]. La taille des grains a tendance à augmenter à mesure que la durée du recuit augmente et la température du recuit augmente aussi, ce résultat confirmé par SEM. L'étude de la morphologie par le MEB et l'AFM confirme que les films minces, ainsi élaborés sont homogènes, sans fissuration, de structure nanométrique et possédant une très faible rugosité (de l'ordre de 1 nm).

L'analyse des mesures optiques montre que ces couches minces ont un coefficient d'absorption relativement élevé dans le spectre visible avec une réduction de bande interdite de 1,62–1,50 eV, ce qui est assez proche de la valeur optimale pour une cellule solaire. La photoluminescence (PL) distingue des bandes larges qui ont des maximums d'intensité limités entre 1,50 et 1,62 eV, correspondant à la bande interdite optique du CZTS. et limités augmentant avec l'augmentation de temps de recuit.

L'étude des propriétés électriques à l'aide de la méthode de deux points ($I=f(V)$) a également montré que l'augmentation du temps de recuit améliore les propriétés électriques de la structure.

De plus, l'étude a abordé le problème des phases secondaires et a suggéré une voie pour éviter leur sa formation.

Mots clés: CZTS, dip-coating, sol gel, DRX, cellule solaire.

PUBLICATION





Contents lists available at ScienceDirect

Optik

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijleo

Original research article

Annealing duration influence on dip-coated CZTS thin films properties obtained by sol-gel method

M.C. Benachour^{a,b,*}, R. Bensaha^a, R. Moreno^c^a Ceramics laboratory, Frères mentouri-Constantine-1 University, Road Ain El-Bey, 25000 Constantine, Algeria^b Research Center in Industrial Technologies CRTI, Algiers/Thin Films development and Applications Unit (UDCMA), PO Box 64, Cheraga 16014, Sétif, Algeria^c Institute of Ceramics and Glass, CSIC Kelsen 5, Madrid, 28049, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Kesterite
Sol-gel
Thin-film
Dip-coating
CZTS
Photoluminescence

ABSTRACT

The effect of annealing duration on structural and optical properties of dip-coated crystalline CZTS thin films was studied. The obtained samples were investigated by several techniques such as XRD, Raman spectroscopy, SEM, UV–vis spectroscopy and Photoluminescence. Being confirmed by Raman spectroscopy, XRD analysis reveals the formation of kesterite tetragonal phase with preferential orientation along (112) direction. The grain size tends to increase as the annealing duration increases, a result confirmed by SEM. The last shows smooth, uniform, homogeneous and densely packed grains. Optical measurement analysis reveals that layers have relatively high absorption coefficient in the visible spectrum with a band gap reduction of 1.62–1.50 eV which is quite close to the optimum value for a solar cell. The photoluminescence distinguishes broad bands that have maximums of intensity limited between 1.50 and 1.62 eV, corresponding to the optical band gap of the CZTS.

1. Introduction

Because of their abundance and cheapness, the use of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films as high absorbers in solar cells has attracted the intention of researchers in the course of the three last decades. Recently, considerable work has been done on the quaternary compound semiconductor, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) to make it a good absorber layer for thin film solar cells [1,2] and thermoelectric power generators [3].

CZTS thin films is a kind of p-type direct band gap semiconductor with a band-gap value of $E_g \approx 1.5$ eV for the photoelectric energy conversion and are characterized by a large absorption coefficient ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$) [4]. Such materials are also of much broader interest given the possibility of varying their chemical composition to optimize their functionality [5]. For this reason, several methods were employed to deposit those films such as thermal evaporation [6], RF magnetron sputtering deposition [7,8], screen printing [9,10], chemical bath deposition [11], electro-deposition [12], spray pyrolysis techniques [13], spin-coating methods [14], SILAR method [15], and sol-gel deposition [16–22].

The importance of the sol–gel processes is the possibility of forming M–O–M bonds in the precursor solution or during the annealing stage [9]. Also, this process permits the production of secondary phases such as binary sulfides and oxides [9]. But, at high temperatures the films become S-deficient which makes the sol-gel process limited in use [9,10].

To overcome S-deficiency problem, a sulfurization operation is often needed by introducing the toxic H_2S for the liquid-based

* Corresponding author.

E-mail address: benachour25cherif@gmail.com (M.C. Benachour).

deposition techniques during the annealing process [9,16–20]. To avoid this toxicity, Spofford et al. [12], Ito et al. [10] and Jiang et al. [11], and others, have developed liquid-based techniques without intentional sulfurization by adding excess thiourea into the solution to form M–S and/or M–S–M complexes with metal precursors [12,16,17]. Several techniques were used to fabricate CZTS thin films. Till now there is no study available in the literature on the effects of annealing parameters (temperature and annealing duration) on dip-coated CZTS thin films [23].

In this study, we have developed a non-toxic and simple process without sulfurization using the sol–gel process and vacuum routes to prepare the thin films of pure CZTS phase deposited on ordinary glass substrates by dip-coating technique and annealed at different annealing duration.

Khottumtee et al. [24] have studied the effect of annealing temperature on the optical properties of CZTS thin films. The latest were deposited by dip-coating technique using sol-gel method. They have found that increasing the annealing temperature from 200 to 500 °C for one hour (1 h) reduces the energy band gap from 1.72 to 1.50 eV. Thus, they have judged that these films are good for solar cells. Thereby, considering these results prompted us to study the effect of the annealing duration on the CZTS thin films properties.

Accordingly, within this paper we have found that the elevation of the annealing duration from 5 to 60 min reduces considerably the energy band gap from 1.62 to 1.50 eV which is analogically to the result obtained by Khottumtee et al. [24].

In this manner, the purpose of the present work is to investigate the optimum annealing duration parameters for formation of dip-coated phase pure CZTS thin film with precursor solution of metal chlorides and thiourea mixed in 2-methoxyethanol solvent. These films have been analyzed using X-Ray Diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), Raman spectra, UV–vis Spectroscopy and Photoluminescence spectra.

2. Experimental details

2.1. Elaboration of CZTS solution

CZTS solution was prepared by dissolving Copper chloride hydrate $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2 mmol), tin chloride dihydrate $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol), zinc chloride hydrate $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) and thiourea $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (5 mmol) in 40 mL of 2-methoxyethanol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) as precursor solution. All these components were stirred at 70 °C for 2 h and the solution was stabilized with monoethanolamine (MEA) ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$). In the end, the final product was transparent with a yellowish color and the solution was stored in the dark at 20 °C during 3 days.

2.2. Preparation of CZTS thin films

The prepared solution is usable for the reproducible fabrication of CZTS thin films during six (06) months. The preparation of CZTS thin films were carried out by the dip-coating technique. Once the substrates cleaned, the CZTS films were dip-coated at the withdrawal speed of $0.825 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ and, then, dried at 110 °C during 2 min. It is worthy to mention that the deposition and drying should be repeated several times till obtain the wished sample. Finally, the obtained samples undergo an annealing at 500 °C in a vacuum quartz tube (0.1 Pa) for 5, 15, 30 and 60 min. Fig. 1 illustrates the process of fabrication of CZTS thin films.

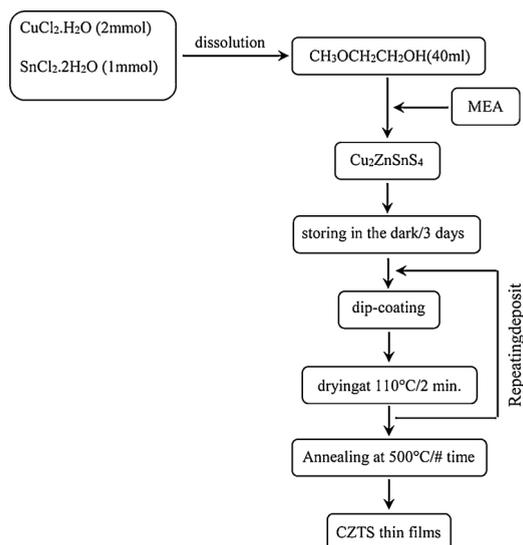


Fig. 1. Process of fabrication of CZTS thin films.

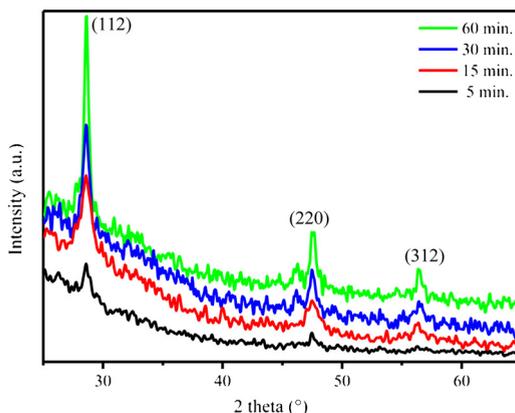


Fig. 2. X-Ray diffraction patterns of the CZTS thin films annealed at 500 °C for 5, 15, 30 and 60 min.

2.3. Characterizations

The obtained CZTS samples were characterized by different investigation techniques. The structural properties were analyzed by X-ray diffraction (XRD) using CuK α radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). This was done over the angular range ($10^\circ < 2\theta < 70^\circ$) in grazing incidence mode with an angle $\theta = 0.8^\circ$, a displacement step of 0.05° and 0.6 s as counting time. The radiation operated at an acceleration voltage of 50 kV. The surface morphology and thickness of CZTS films were concluded by scanning electron microscopy (SEM). Raman spectra were obtained at room temperature utilizing Bruker SENTERRA R200 L spectrometer. The Raman spectra were recorded using the 532 nm wavelength emission line of an Argon ion laser. The PL spectra were obtained under 313 nm excitation (Hg lamp) and the signal was recorded using a TRIAX 190 Jobin-Yvon spectrometer. The optical absorption study was carried out in a wavelength range of 400–900 nm using UV–vis-NIR spectrophotometer (UV-3600, SHIMADZU).

3. Result and discussions

3.1. X-ray diffraction analysis

Fig. 2 shows the XRD patterns of CZTS thin films annealed at 500 °C during 5, 15, 30 and 60 min. The diffractograms illustrate the presence of peaks located at 28.5° , 47.5° and 56.5° corresponding to (112), (220) and (312) plans, respectively.

These diffraction peaks are assigned to CZTS kesterite tetragonal phase regardless the annealing duration (JCPDS data card # 26-0575). As observed, the crystallites in the films have a preferential orientation in the direction of the (112) dominant peak. This preferential orientation is usually observed in CZTS thin films whatever is the deposition technique [25,26]. Also, the dominant peak (112) is narrowed and its intensity is found to increase as the annealing duration increases, indicating that the crystallinity of the CZTS films becomes better [27].

The size of crystallites was calculated using Scherrer's equation (eq. 1) according to the location and the full width at half maximum (FWHM) of the main diffraction peak (112) situated at 28.5° [28]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_0 \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Where β_0 ($^\circ$) is the width at half maximum of the diffraction peak (112), λ (nm) is the wavelength of the copper radiation ($\lambda_{Cu} = 0.15406 \text{ nm}$), D (nm) is the crystallite size, θ ($^\circ$) is the Bragg angle and $K = 0.94$ is the shape factor characteristic of copper radiation (K_{Cu}).

As illustrated in Fig. 3, the crystallites size of the CZTS increases as a function of the annealing duration. We notice herein that longer is the annealing duration bigger is the crystallite size. This comportment may be due to the diminution of the lattice imperfection or the internal stresses which mean that the microstrain (ϵ) occurs in the film [29,30]. The latter was calculated from the following relation (eq. 2) [31].

$$\epsilon = \frac{\beta}{4} \cdot \cos \theta \quad (2)$$

As shown in Fig. 3, the microstrains (ϵ) decrease with the increase of the annealing duration. This diminution explains the fact that the grain size augments when the annealing duration augments.

3.2. Raman spectroscopy

Fig. 4 shows Raman spectra of a series of CZTS films annealed at 500 °C for 5, 15, 30 and 60 min. Obviously, all spectra illustrate

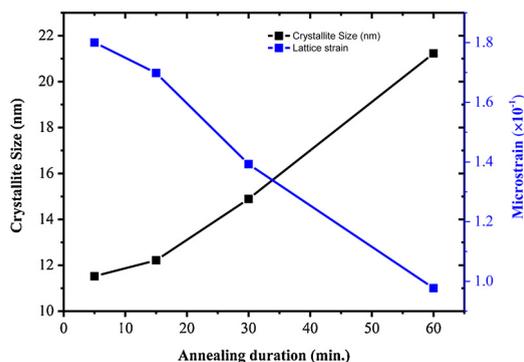


Fig. 3. Crystallite size and microstrain of CZTS films growth by dip coating deposition.

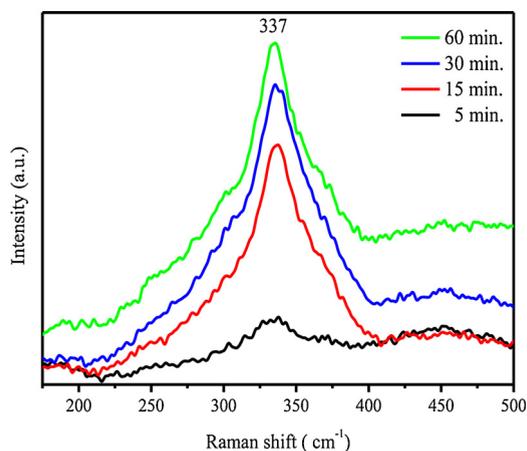


Fig. 4. Raman spectra of CZTS films annealed at 500 °C for 5, 15, 30 and 60 min.

the presence of a single peak at about 337 cm^{-1} corresponding to CZTS kesterite tetragonal [32].

This result is in good agreement with the Raman spectrum of CZTS film reported by Fernandes et al. [33]. It is worthy to notice that the Raman peak increases with increasing annealing duration confirming hence the XRD results. In addition, there are no additional peaks related to the presence of other compounds, which means that the single phase CZTS film was obtain. The CZTS films show an increase in the peak intensity whereas the broadening of the peaks was only caused by the anharmonic effect [34].

3.3. Scanning electronic microscopy (SEM)

Fig. 5 shows SEM micrographs of surface morphologies of CZTS films annealed at 500 °C for 5, 15, 30 and 60 min.

It is obvious that the surface morphology of the sample annealed for 5 min (fig.5a) is almost smooth without any cracks. Further, the evolution of the grain growth is apparent when the annealing duration increases to be 15 min. (fig.5b), 30 min. (fig.5c) and 60 min. (fig.5d). This growth was translated by the grain size increase (fig.3) and the crystallization rate improvement (fig.2). It is worth to notice that the sample annealed for 60 min. is well crystallized. Consistent with XRD patterns, SEM results suggest that CZTS films have crystalline structure whatever is annealing duration.

As displayed in Fig. 6, the composition of the CZTS sample annealed at 500 °C for 60 min was determined by a quantitative EDS analysis. It shows a typical EDS spectrum revealing the peaks of Cu (23.46%), Zn (12.73%), Sn (10.35%) and S (43.11%) (See Table 1).

In the inset of Fig. 6, the SEM cross-section of CZTS thin film annealed at 500 °C for 60 min is illustrated. As it can be seen, a clear interface and no void or cavity between substrate and film is observed. The thickness is determined to be about 610 nm according to the SEM cross-section.

3.4. Optical properties

The optical properties were implemented employing UV-VIS-NIR spectrophotometer in spectral range between 400 and 900 nm. Fig. 7 illustrates the transmittance spectra of CZTS dip-coated thin films annealed at 500 °C for 5, 15, 30 and 60 min.

The spectra show low transmission coefficient ($< 1\%$), in the visible region limited between 300 and 700 nm, indicating however high absorption coefficient ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$) [35]. This result is in good agreement with other studies reported in the literature

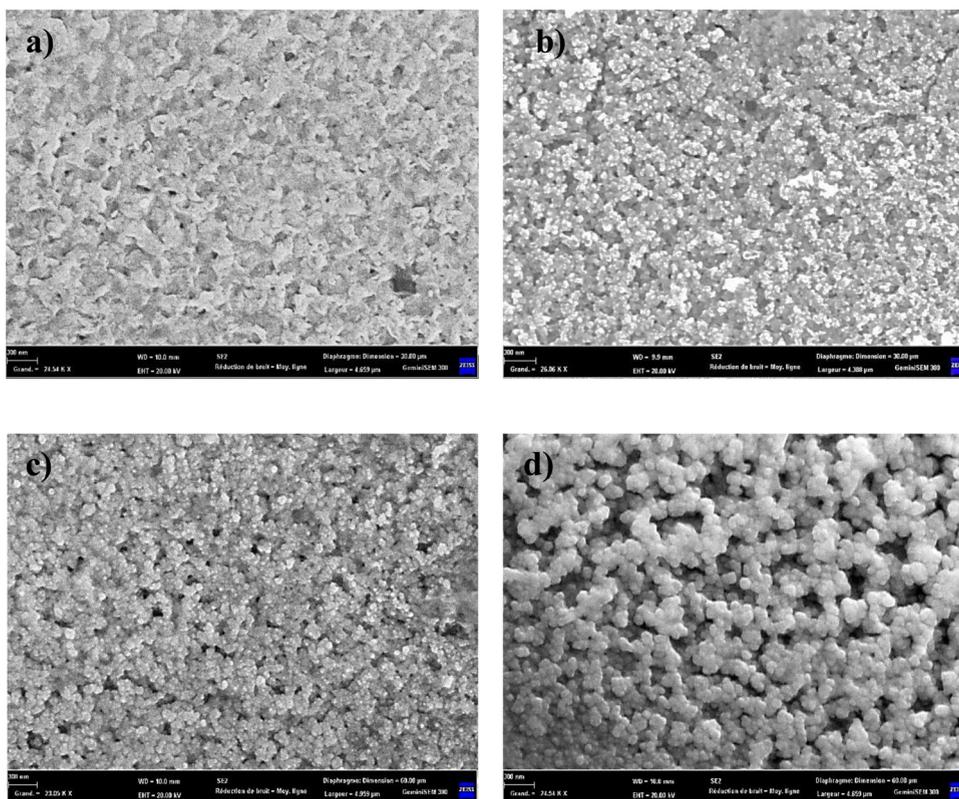


Fig. 5. SEM micrograph of the surface of CZTS films annealed in at 500 °C for different times at: a) 5 min; b) 15 min; c) 30 min and d) 60 min.

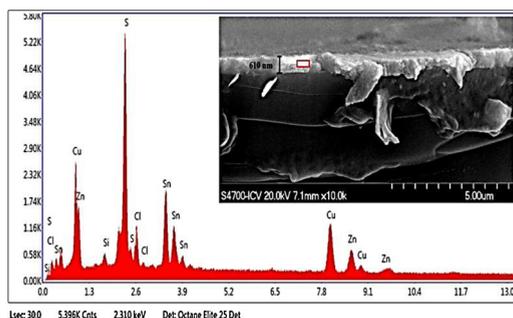


Fig. 6. EDS analysis of the CZTS films annealed at 500 °C Cross-section and of 60 min. film.

Table 1
CZTS film composition of the CZTS thin film annealed at 500 °C for 60 min.

Element	Weight %	Atomic %	Error %
SiK	1.62	3.04	12.83
SK	26.19	43.11	5.02
ClK	4.90	7.30	8.53
SnL	23.28	10.35	4.95
CuK	28.24	23.46	4.44
ZnK	15.77	12.73	5.81

[36–39]. Also, we note that the transmittance coefficient (T%) decreases whatever are the annealing durations.

The optical band gap of CZTS films (Fig. 8) is estimated from the plot of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of photon energy ($h\nu$), according to Tauc’s formula (eq. 3) for direct bang gap semiconductor [40]:

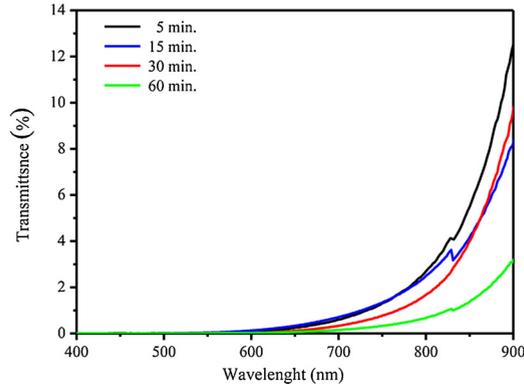


Fig. 7. Transmittance spectra of CZTS thin films annealed at 500 °C for 5, 15, 30 and 60 min.

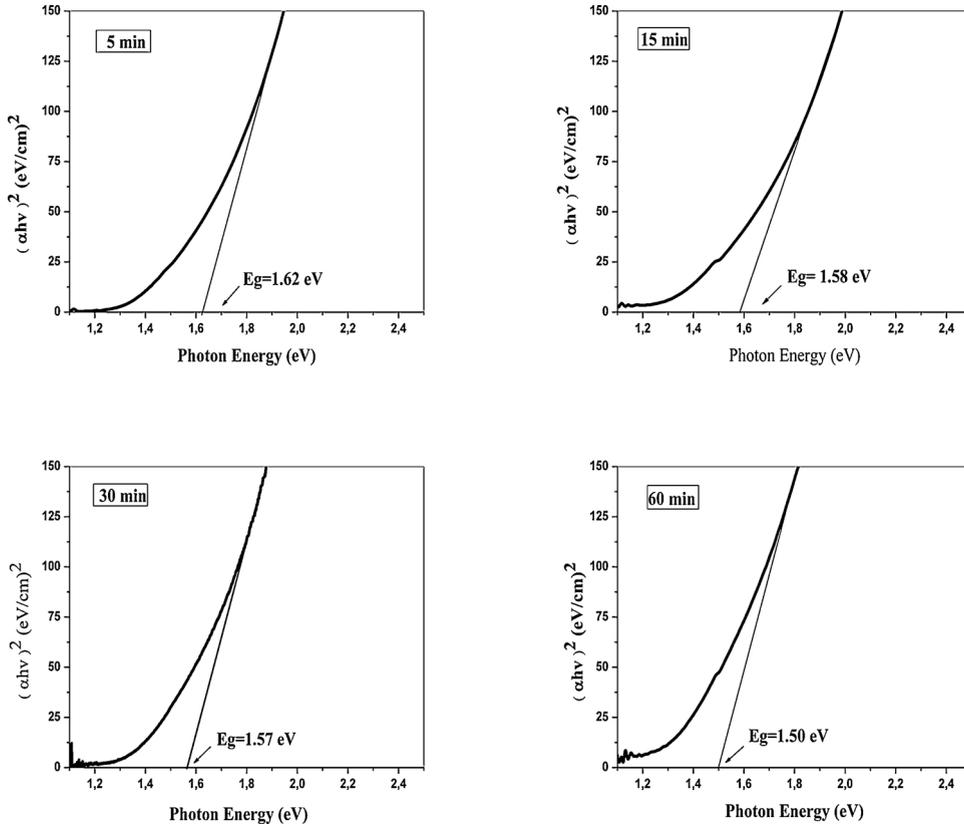


Fig. 8. Variation of $(\alpha h\nu)^2$ with the incident photon energy of CZTS thin films annealed at 500 °C for different times.

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \tag{3}$$

Where $h\nu$ is the photon energy, α is the absorption coefficient, E_g the band gap energy and A is a constant.

Fig. 8 shows the variation of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of photon energy ($h\nu$) for films annealed at 500 °C for 5, 15, 30 and 60 min. As indicated in Fig. 8, the optical band gap (E_g) of CZTS thin films can be determined by extrapolating the linear part of the curve to the zero absorption coefficient according to the direct allowed inter band transition theory. Thus, the direct band gaps (E_g) of CZTS were estimated to be 1.62, 1.58, 1.56 and 1.50 eV corresponding to 5, 15, 30 and 60 min, respectively. The diminution of the band gap (E_g) is due to the growth of the grain size and probably related to the decrease of the defects, as a consequence of the annealing process.

It is worthy to mention that the calculated band gap corresponds well to that reported in the optimum value for solar photoelectric conversion of 1.50 eV [41,42]. These films are suitable like absorber layer in the photovoltaic applications [37].

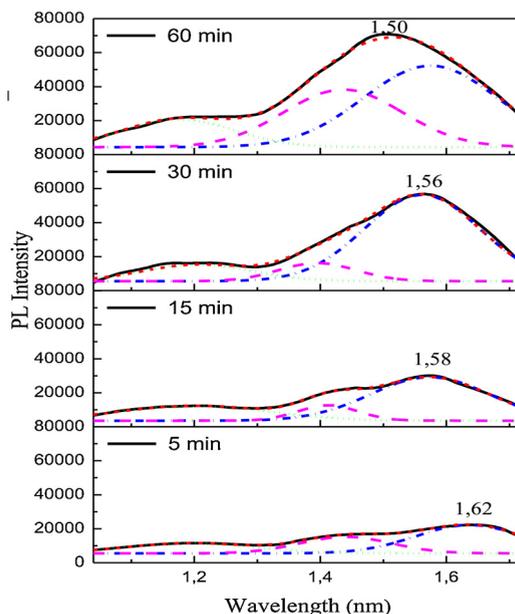


Fig. 9. Photoluminescence spectra of CZTS films annealed at 500 °C for 5, 15, 30 and 60 min.

3.5. Photoluminescence

The electronic structure of the CZTS samples was investigated by PL spectroscopy. The room temperature photoluminescence (PL) spectra of CZTS thin films annealed at 500 °C for 5, 15, 30 and 60 min are depicted in Fig. 9. The recorded photoluminescence (PL) spectra were obtained by exciting the samples with the 395 nm radiation of Hg lamp. Three peaks could be distinguished in the energy range from 1 to 1.7 eV. The observed broad bands have maximums of intensity limited between 1.50 and 1.62 eV, corresponding to the optical band gap of the CZTS, which agrees well with the optical measurement results. The obtained spectra (Fig. 9) illustrate that the PL emission intensity increases upon the increase of the annealing duration. This rise is probably due to an increase of electron-hole recombination rate, the reduction of defects and the grain size growth.

Thereby, the PL band has a symmetric shape that is typical for semiconductors with high defect concentration (atomic vacancies, substitutions, interstitials, Cu-Zn antisite ...), which is in agreement with previous works [43,44]. As reported in the literature, a large red-shift of the PL peak relative to E_g and the broadening of PL peaks can be often attributed to the potential fluctuations in CZTS absorber layers [45–47]. They attributed the detected broad PL band between 1.35 and 1.7 eV to donor-acceptor pair recombination. The broadening of peak may be due to the fact that comparatively large crystals are found to produce more defects than those of small crystals. These defects may act as non-radiative recombination centers which quench the radiative band edge recombination [48].

4. Conclusion

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films (CZTS) were synthesized by the sol-gel method and deposited on ordinary glass substrates by the dip coating technique in low vacuum (0.1 Pa). CZTS films were annealed at 500 °C for 5, 15, 30 and 60 min. X ray diffraction and Raman spectroscopy revealed that CZTS films crystallize into pure kesterite phase. SEM images show smooth, uniform, homogeneous and densely packed grains. As the annealing duration increases, the optical band gap decreases from 1.62 to 1.50 eV. We conclude that the present dip-coated CZTS thin films may be advantageous for photovoltaic applications.

References

- [1] L.A. Wahab, M.B. El-Den, A.A. Farrag, S.A. Fayek, K.H. Marzouk, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 604–608.
- [2] J. Zhang, L. Shao, Y. Fu, E. Xie, *Rare Met.* 25 (2006) 315–319.
- [3] M. Liu, F. Huang, L. Chen, I. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 202103.
- [4] Y. Zhao, C. Burda, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5564–5576.
- [5] H. Wang, *Int. J. Photoenergy* 2011 (2011) 801292.
- [6] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N.A. Bojarczuk, S.J. Chey, S. Guha, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 21 (2013), pp. 72–76.
- [7] F. Jiang, H. Shen, W. Wang, *Electronic Materials* 41 (2012) 2204–2209.
- [8] N. Muhunthan, O.P. Singh, S. Singh, V.N. Singh, *Int. J. Photoenergy* 10 (2013) 1155–752012.
- [9] H. Yoo, J. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 75 (2003) 155–162.
- [10] K. Ito, T. Nakazawa, *Appl. Surf. Sci.* 92 (1996) 171–175.
- [11] M. Jiang, Y. Li, R. Dhakal, P. Thapaliya, M. Mastro, J.D. Caldwell, F. Kub, X. Yan, *J. Photon Energy* 1 (2011) 019501-1.
- [12] W.A. Spofford III, E.L. Amma, *Acta Cryst B* 26 (1970) 1474.
- [13] K. Diwate, K. Mohite, M. Shinde, S. Rondiya, A. Pawbake, A. Date, H. Pathan, S. Jadkar, *Energy Procedia* 110 (2017) 180–187.

- [14] M.-Y. Yeh, P.-H. Lei, S.-H. Lin, C.-D. Yang, *Materials* 9 (2016) 526.
- [15] J. Henryra, K. Mohanraj, G. Sivakumarb, *J Asian Ceramic Societies* 4 (2016) 81–84.
- [16] L. Cavalca, G.F. Gasparri, G.D. Andreetti, P. Domiano, *Acta Cryst* 22 (1967) 90.
- [17] P.G. Harrison, B.J. Haylett, T.J. King, *Inorganica Chimica Acta* 75 (1983) 259.
- [18] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 021902.
- [19] S. Wang, Q. Gao, J. Wang, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 17281.
- [20] T. Tanaka, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, H. Ogawa, *Phys. Status Solidi C* 3 (2006) 2844.
- [21] M.Y. Yeh, C.C. Lee, D.S. Wu, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 52 (2009) 65.
- [22] L. Singh, M. Saxena, P.K. Bhatnagar, *Indian J Pure and Appl Phys* 42 (2004) 841.
- [23] S. Chaudhari, P.K. Kannan, R.D. Suhash, *Thin Solid Films* 10 (2016) 06–046.
- [24] N. Khottumtee, T. Samphao, S. Samapisut, S. Aung, T. Seetawan, *Inter J. Recent Eng RES DEV (IJRERD)* 03 (2018) 18–24.
- [25] H. Yoo, J. Kim, Growth of Cu₂ZnSnS₄ thin films using sulfurization of stacked metallic films, *Thin Solid Films* 518 (2010) 6567–6572.
- [26] O.P. Singh, N. Muhunthan, K.S. Gour, R. Parmar, M. Dalai, P. Kulriya, S. Pillai, V.N. Singh, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 52 (2016) 38–45.
- [27] A.V. Moholkar, S.S. Shinde, A.R. Babar, Kyu-Ung Sim, Hyun Kee Lee, K.Y. Rajpure, P.S. Patil, C.H. Bhosale, J.H. Kim, *J Alloy Compd* 509 (2011) 7439–7446.
- [28] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction Reading*, Addison-Wesley, London, 1978.
- [29] J. Henryra, K. Mohanraj, G. Sivakumarb, *J Asian Ceramic Societies* 4 (2016) 81–84.
- [30] R. Moreno, E.A. Ramírez, G. Gordillo Guzmán, *J. Phys. Conf. Ser.* 687 (2016) 012041.
- [31] M.A. Islam, M.S. Hossain, M.M. Aliyu, J. Husna, M.R. Karim, K. Sopian, N. Amin, In *Proceedings of 38IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, (2012) 000151.
- [32] M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok, E. Mellikov, *Phys. Status Solidi A* 205 (2008) 167–170.
- [33] P.A. Fernandes, P.M.P. Salome, A.F. da Cunha, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2519–2523.
- [34] S. Schorr, H.J. Hoebler, M. Tovar, *Eur. J. Mineral* 19 (2007) 65–73.
- [35] J. Henryra, K. Mohanraj, G. Sivakumarb, *J Asian Ceramic Societies* 4 (2016) 81–84.
- [36] T. Todorov, M. Kita, J. Carda, P. Escibano, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2541–2544.
- [37] W. Daranfed, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, *J Alloy Compd* 542 (2012) 22–27.
- [38] C. Steinhagen, M.G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, B. Koo, B.A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12554–12555.
- [39] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.-H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 041903.
- [40] J.J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductor*, Plenum Press, New York, 1976.
- [41] H. Araki, Y. Kubo, K. Jimbo, W.S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, A. Takeuchi, *Phys. Status Solidi C* 6 (2009) 1266–1268.
- [42] J.J. Scragg, P.J. Dale, L.M. Peter, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2481–2484.
- [43] M. Grossberg, T. Raadik, J. Raudoja, J. Krustok, *Curr. Appl Phys.* 14 (2014) 447–450.
- [44] X. He, H. Shen, W. Wang, J. Pi, Y. Hao, X. Shi, *Appl. Surf. Sci.* 282 (2013) 765–769.
- [45] T. Gokmen, O. Gunawan, T.K. Todorov, D.B. Mitzi, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 103506-1-5.
- [46] J. Mattheis, U. Rau, J.H. Werner, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 113519.
- [47] D.P. Halliday, R. Claridge, M.C.J. Goodman, B.G. Mendis, K. Durose, *J D Major J Appl Phys* 113 (2013) 223503-1-10.
- [48] B.A. Kulp, H. Kelley, *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 1057.