

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ MENTOURI DE CONSTANTINE 1

FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES  
Département de physique

N° d'ordre :  
Série :

THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat en Sciences en Physique

Spécialité : Science des Matériaux

Option : Semi Conducteurs

Par

Mme. DARANFED Ouarda

THÈME

---

*Elaboration et caractérisation de couches  
absorbantes des cellules solaires en  
couches minces à base de  $Cu_2ZnSnS_4$*

---

Soutenue le : / /2013

Devant le jury:

|                     |             |  |
|---------------------|-------------|--|
| <u>Président :</u>  | N. ATTAF    | Professeur université de Constantine 1 |
| <u>Rapporteur :</u> | M. S. AIDA  | Professeur université de Constantine 1 |
| <u>Examineurs :</u> | S. MESSAADI | Professeur université de Batna         |
|                     | A. MEDDOUR  | Professeur université de Guelma        |
|                     | B. BOUDINE  | Professeur université de Constantine 1 |
|                     | A. BOURAIOU | M. C.A université de Djelfa            |

---

## *Remerciements*

Ce travail de recherche a été effectué au sein du Laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université Mentouri de Constantine, sous la direction de Monsieur **M.S AIDA**, Professeur au Département de Physique de l'Université Mentouri de Constantine 1.

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

A Monsieur **M.S AIDA**, qu'il me soit permis de le remercier et de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour son aide et ses encouragements au cours de ce travail, ses précieux conseils et la confiance dont il a fait preuve à mon égard et surtout pour le sujet intéressant qu'il m'a proposé.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur **N. ATTAF**, Professeur au Département de Physique de l'Université Mentouri de Constantine 1 pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter de présider le jury de cette thèse.

J'exprime toute ma gratitude et mes vifs remerciements à **Mr S. MESSAADI** Professeur à l'Université de Batna, à **Mr A. MEDDOUR** Professeur à l'Université de Guelma, à **Mr B. BOUDINE** Professeur à l'Université Mentouri de Constantine 1 et à **Mme A. BOURAIOU** Maître de Conférence classe A à l'Université de Djelfa pour avoir accepté d'examiner mon travail et participer à mon jury de thèse.

Messieurs **J. Bougdira** et **H. Rinnert** de l'Université de Lorraine, Institut Jean Lamour, UMR 7198, Vandoeuvre 54506 France, trouvent l'expression de mes plus vifs remerciements pour leur collaboration dans la caractérisation des échantillons.

Mes remerciements vont aussi vers tous les membres de l'équipe "Couches Minces" du LCMI qui m'ont beaucoup facilité le travail et qui m'ont merveilleusement accueillie parmi eux.

# *Dédicaces*

*Je dédie le présent mémoire :*

*A ma mère et mon père pour leurs affections et amours,*

*A mon mari Noubeil pour le courage que me donné et sur  
tous mon fils Barae.*

*A mes sœurs et frères pour leurs encouragements et leurs  
soutiens*

*A Toute ma famille, A tous mes amis.*

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

# *SOMMAIRE*

# SOMMAIRE

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introduction générale</b>   | <b>1</b>  |
| <b>Chapitre I Généralités sur la photovoltaïque et les couches mince</b> |           |
| <b>PARTIE 1 :</b>  |           |
| <b>GÉNÉRALITÉS SUR LA PHOTOVOLTAÏQUE</b>                                 |           |
| <b>I.1.1 : Introduction</b>  | <b>4</b>  |
| <b>I.1.2 : L'effet photovoltaïque</b>                                    | <b>4</b>  |
| I.1.2.1 : Principe d'une cellule photovoltaïque                          | 5         |
| <b>I.1.3 : Générateur photovoltaïque</b>                                 | <b>6</b>  |
| <b>I.1.4 : Matériaux destinés à la conversion photovoltaïque</b>         | <b>7</b>  |
| I.1.4.1: Le Silicium   | 8         |
| I.1.4.2: Composés à base du cadmium                                      | 11        |
| I.1.4.3 : L'arséniure de gallium   | 11        |
| I.1.4.4 : Chalcopyrite basée sur le $\text{CuIIV}_2$                     | 11        |
| I.1.4.5 : Matériaux organiques   | 12        |
| <b>I.1.5 : Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque</b>    | <b>12</b> |
| I.1.5.1 : Avantages  | 12        |
| I.1.5.2 : Inconvénients  | 13        |
| <b>PARTIE 2 :</b>  |           |
| <b>TECHNIQUES D'ELABORATION DES COUCHES MINCES</b>                       |           |
| <b>I.2.1 : Notion de couche mince</b>                                    | <b>13</b> |
| <b>I.2.2 : Principe de dépôt de couches minces</b>                       | <b>14</b> |
| <b>I.2.3 : Mécanismes de dépôt des couches minces</b>                    | <b>14</b> |
| <b>I.2.4 : Dépôt en phase vapeur physique (PVD)</b>                      | <b>15</b> |
| I.2.4.1: L'évaporation thermique   | 15        |
| I.2.4.2 : Implantation d'ions  | 16        |
| I.2.4.3 : Ablation Laser   | 16        |
| I.2.4.4: Epitaxie par jets moléculaires (MBE : Moléculaire beam epitaxy) | 16        |
| I.2.4.5 : Pulvérisation cathodique (Sputtering)                          | 17        |
| I.2.5 : Dépôt en phase vapeur chimique (CVD)                             | 18        |
| <b>I.2.6 : Dépôt par spray</b>   | <b>18</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| I.2.6.1 : Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces | 19        |
| I.2.6.2 : Modèles de dépôt par spray pyrolyse   | 21        |
| <b>Références bibliographiques du chapitre I</b>  | <b>26</b> |

## **Chapitre II Etude bibliographique sur les couches minces de CZTS**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>II.1 : Introduction</b>   | <b>29</b> |
| <b>II.2 : Structure cristalline des composés I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub></b>        | <b>30</b> |
| II.2.1 : Paramètres de la maille   | 35        |
| <b>II.3 : Propriétés électriques</b>   | <b>36</b> |
| <b>II.4 : Propriétés optiques</b>  | <b>38</b> |
| II.4.1 : Influence de la température   | 40        |
| II.4.2 : Influence de la composition   | 41        |
| II.4.3 : Influence de l'épaisseur  | 41        |
| <b>II.5 : Photoluminescence</b>  | <b>41</b> |
| <b>II.6 : Méthodes de préparations de films minces de CZTS</b>                             | <b>42</b> |
| II.6.1 : Techniques d'évaporation sous vide  | 43        |
| II.6.2 : Pulvérisation cathodique (Sputtering)   | 43        |
| II.6.3 : Sélénisation ou sulfuration   | 44        |
| II.6.4 : Electrodeposition   | 44        |
| II.6.5 : Spray pyrolysis   | 44        |
| <b>II.7 : Fabrication d'une cellule à base de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub></b>          | <b>45</b> |
| II.7.1 : La couche absorbante  | 46        |
| II.7.2 : La couche tampon  | 46        |
| II.7.3 : La couche d'oxyde transparent conducteur (TCO)                                    | 47        |
| <b>II.8 : Performances d'une cellule solaire à base de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub></b> | <b>47</b> |
| <b>Références bibliographiques du chapitre II</b>  | <b>49</b> |

## **Chapitre III Techniques d'élaboration et caractérisation des couches minces de CZTS**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>III.1 : Montage expérimental utilisé</b> | <b>54</b> |
|---|-----------|

---

|  |           |
|--|-----------|
| III.1.1 : Elément du montage   | 55        |
| <b>III.2 : Préparation des substrats</b>   | <b>55</b> |
| III.2.1 : Choix du substrat de dépôt   | 55        |
| III.2.2 : Nettoyage des substrats  | 56        |
| III.2.3 : Condition expérimentales   | 56        |
| III.2.4 : Procédure de dépôt   | 57        |
| <b>III.3 : Technique de caractérisation</b>  | <b>58</b> |
| <i>Partie A- Caractérisation optique</i>   |           |
| III.3.1 : Spectroscopie UV-Visible   | 58        |
| III.3.2 : Les spectres de transmittance  | 59        |
| III.3.3 : Détermination du coefficient d'absorption                                  | 60        |
| III.3.4 : Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach | 61        |
| III.3.5 : Mesure de l'épaisseur par profilométrie                                    | 62        |
| III.3.6 : Photoluminescence  | 63        |
| III.3.6.1 : Dispositif expérimental  | 64        |
| <i>Partie B- Caractérisation structural</i>  |           |
| <b>III.3.7 : Mesure structurale</b>  | <b>65</b> |
| III.3.7.1 : Diffraction de rayons X (DRX)  | 65        |
| III.3.7.2 : Conditions d'analyses des échantillons par DRX                           | 66        |
| <b>III.3.8 : Détermination des propriétés structurales</b>                           | <b>67</b> |
| III.3.8.1 : Détermination de la taille des grains                                    | 67        |
| III.3.8.2 : Détermination des déformations   | 68        |
| <i>Partie C- la morphologie</i>  |           |
| <b>III.3.9 : Microscopie électronique à balayage (SEM)</b>                           | <b>68</b> |
| III.3.9.1: L'analyse par dispersion de rayons X                                      | 68        |
| <b>Partie D -Caractérisation électrique</b>  |           |
| <b>III.3.10 : Méthode de pointe chaude (type des porteurs)</b>                       | <b>70</b> |
| <b>III.3.11 : La technique des deux pointes</b>                                      | <b>70</b> |
| III.3.11.1 : Calcul de l'énergie d'activation  | 72        |
| <b>Références bibliographiques du chapitre III</b>                                   | <b>74</b> |

---

|   |   |            |
|---|---|------------|
| <b>Chapitre IV</b>  | <b>Résultats expérimentaux et interprétations</b> |            |
| <b>IV.1: La première série d'échantillons (source de Zinc: acétate)</b>   |   | <b>75</b>  |
| IV.1.1 : Cinétique de croissance des films                                |   | 75         |
| IV.1.2 : Caractérisation structurale                                      |   | 77         |
| IV.1.2 .1 : Taille des cristallites et déformation                        |   | 80         |
| IV.1.3 : Composition et morphologie                                       |   | 82         |
| 1. La composition des films   |   | 82         |
| 2. Morphologie des Films  |   | 83         |
| IV.1.4 : Propriétés optiques  |   | 85         |
| IV.1.4.1 : Transmittance  |   | 85         |
| IV.1.4.2 : Indice de réfraction   |   | 91         |
| IV.1.5 : Photoluminescence  |   | 92         |
| IV.1.6 : Propriétés électriques   |   | 93         |
| <b>IV.2 : La deuxième série d'échantillons (source de Zinc: Chlorure)</b> |   | <b>95</b>  |
| IV.2.1 : Cinétique de croissance  |   | 95         |
| IV.2 .2 : Propriétés structurales   |   | 96         |
| IV.2.2 .1 : La taille des cristallites et les déformations                |   | 98         |
| IV.2.3 : Composition et morphologie                                       |   | 101        |
| 1. La composition des films   |   | 101        |
| 2. Morphologie des Films  |   | 103        |
| IV.2 .4 : Propriétés optiques   |   | 104        |
| 1) Gap optique  |   | 105        |
| 2) Indice de réfraction et désordre                                       |   | 106        |
| IV.2 .5 : Photoluminescence   |   | 107        |
| IV.2 .6 : Propriétés électriques  |   | 108        |
| <b>Références bibliographiques du chapitre IV</b>                         |   | <b>110</b> |
| <b>Conclusion générale</b>  |   | <b>113</b> |
| <b>Bilan scientifique</b>   |   | <b>116</b> |

# *Introduction Générale*

## **Introduction générale**

Il est clair que la consommation de l'énergie que connaît le monde à l'heure actuelle ne fera que croître à cause de la croissance de la population mondiale et de l'explosion du développement industriel. Pour le moment, la production en énergie est essentiellement basée sur **les combustibles fossiles** (le pétrole, le charbon, le gaz naturel ....) qui sont non renouvelables et peuvent produire plusieurs problèmes d'environnement comme la pollution et la production des gaz à effet de serre. Outre les effets nuisibles de ces ressources, elles sont également épuisables. Il est vrai qu'elles seront encore disponibles et suffisantes pour quelques décennies mais l'accroissement en besoin énergétique mondiale exige le recours à d'autres ressources disponibles en quantités illimitées et qui préservent l'environnement et la vie.

A ce moment, plusieurs sources d'énergie alternatives sont à notre portée telle que l'hydroélectricité, l'énergie nucléaire et l'énergie éolienne. 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 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. Quant à l'énergie éolienne, l'inconvénient majeur est sa dépendance au caractère imprévisible du vent ainsi qu'à sa répartition non uniforme.

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. A l'heure actuelle, la production d'électricité par conversion photovoltaïque de l'énergie solaire a atteint un stade industriel en utilisant les

cellules à base de silicium cristallin. Cependant, une utilisation massive de l'énergie solaire nécessite une réduction supplémentaire des coûts de production de ce matériau qui produit un KWh très cher par rapport à celui donné par les sources classiques.

Pour pallier à cela, un grand nombre d'équipes de recherches explorent et élaborent d'autres matériaux en couches minces pour fabriquer des cellules solaires à moindre coût et plus performantes. Dans cette perspective, la filière basée sur les composés  $CuInSe_2$  et récemment le  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS) est en émergence car il se présente comme une alternative intéressante. Ce matériau a vu le jour il ya deux ans ; il est encore au stade d'expérimentation; il est inscrit comme un bon candidat comme couche absorbante; bon marché et qui respecte l'environnement.

Malgré le développement de cette technologie, le contrôle des propriétés de ces matériaux reste encore difficile. L'objectif des travaux de cette thèse est de mettre en lumière l'influence des procédés d'élaboration. La compréhension de cet effet nous permet d'améliorer la qualité des couches et de pouvoir résoudre les difficultés rencontrées. Pour ce faire, des échantillons de  $Cu_2ZnSnS_4$  ont été préparés par spray ultrasonique et caractérisés du point de vue structural, morphologique, optique et électrique. La présentation de cette étude a été répartie sur quatre chapitres avec au début une présentation générale et se termine à la fin par une conclusion et des perspectives.

- Le premier chapitre est organisé en deux parties : la première sera consacrée à la description des généralités sur la conversion photovoltaïque à savoir le principe de la conversion et la présentation des différents types de cellules solaires commercialisées. La seconde partie a été consacré a un rappel bibliographique sur les couches minces et leurs techniques d'élaboration.
- Le second chapitre est une recherche bibliographique sur les couches minces CZTS; leur méthode de dépôt et leur différentes propriétés. On termine ce chapitre par un survol de la littérature existante sur la fabrication des cellules photovoltaïques à base de  $Cu_2ZnSnS_4$ .
- Dans le troisième chapitre, nous exposons la méthode de dépôt utilisée pour la réalisation des couches minces CZTS, en l'occurrence, la technique " spray ultrasonique" ainsi que les différentes techniques expérimentales ayant servies aux diverses caractérisations de nos échantillons.

- Le chapitre quatre regroupe les résultats de caractérisation que nous avons obtenue dans nos couches, la discussion de l'influence de chaque paramètre expérimental sur les diverses propriétés du matériau étudié.
- Enfin, nous présentons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats importants obtenus au cours de ce travail.

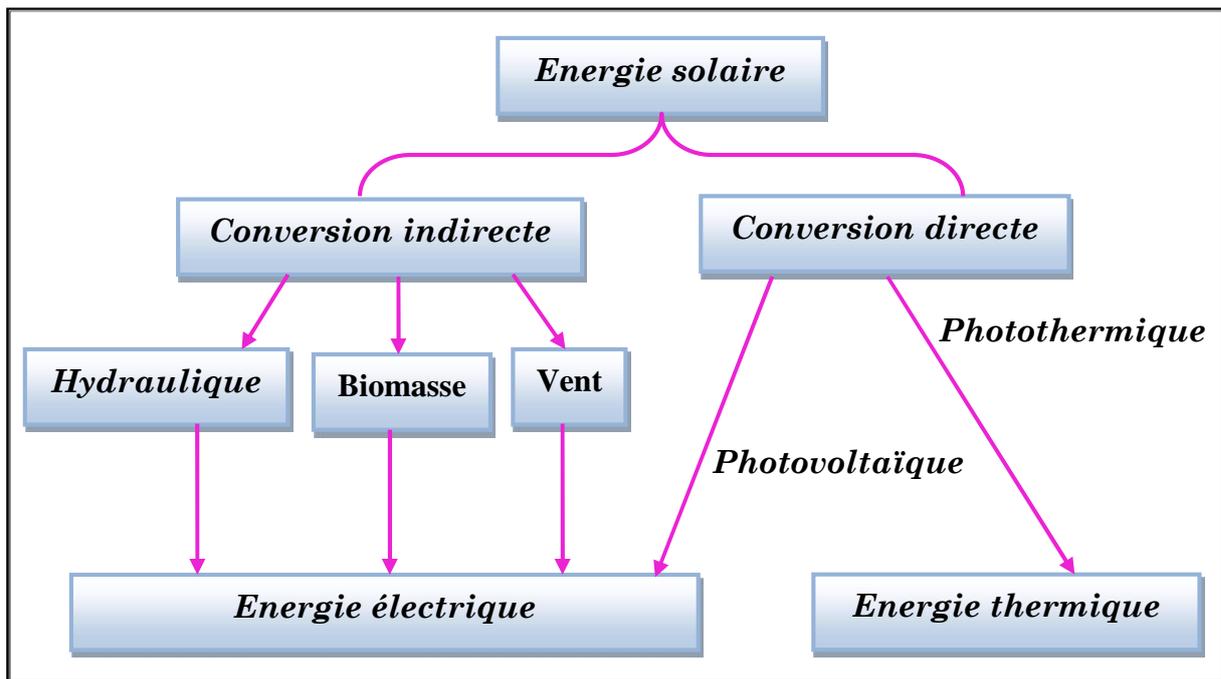
*Chapitre I*

*Généralités sur la  
photovoltaïque et les  
couches minces*

## PARTIE 1 : GÉNÉRALITÉS SUR LA PHOTOVOLTAÏQUE

### I.1.1 : Introduction

L'énergie solaire est l'origine de la formation des réserves d'énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel) et des flux d'énergie renouvelable (bois, vent, énergie hydraulique). La conversion de cette énergie en électricité peut être effectuée de manière directe ou indirecte (figure I.1).



*Figure I.1 : Conversion de l'énergie solaire en énergie électrique.*

### I.1.2 : L'effet photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques (PV) sont des composants optoélectroniques capables de convertir directement la lumière en électricité, en utilisant l'interaction de la lumière avec certains matériaux semiconducteurs. Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque fait appel aux propriétés du rayonnement solaire et celles des semi-conducteurs. Il a été découvert en 1839 par le physicien français Edmond Becquerel qui mit en évidence l'effet électrique produit sous l'influence de la lumière.

Il a observé l'apparition d'une tension aux bornes de deux électrodes immergées dans une solution hautement conductrice, lorsque celle-ci était exposée à la lumière naturelle [1]. Cette découverte représente l'origine des piles solaires mais elle reste longtemps en suspend jusqu'à

1954, année de fabrication de la première cellule solaire au silicium Chapin et al [2]. Le rendement énergétique de cette cellule était de 6 %. Dès lors, de nombreux progrès ont été réalisés dans ce domaine, notamment motivés par la conquête de l'espace. Au cours des années 1980, la technologie photovoltaïque terrestre a progressé régulièrement par la mise en place de plusieurs centrales. Le recours à l'énergie photovoltaïque est devenu alors une évidence et des efforts considérables pour le développement de cette énergie ont été consentis depuis quelques années. Sur le long terme, on estime que l'électricité solaire pourrait contribuer de façon significative à la consommation totale d'énergie. Avec le soutien de politiques publiques adaptées dans les pays développés comme dans les pays en voie de développement, EPIA (European Photovoltaic Industry Association) et Greenpeace ont élaboré un scénario commun selon lequel, en 2030 [3], le photovoltaïque pourrait produire assez d'énergie pour fournir de l'électricité à 3.7 millions de personnes dans le monde. La majorité d'entre eux se situe dans des zones isolées, dépourvues de tout accès au réseau électrique.

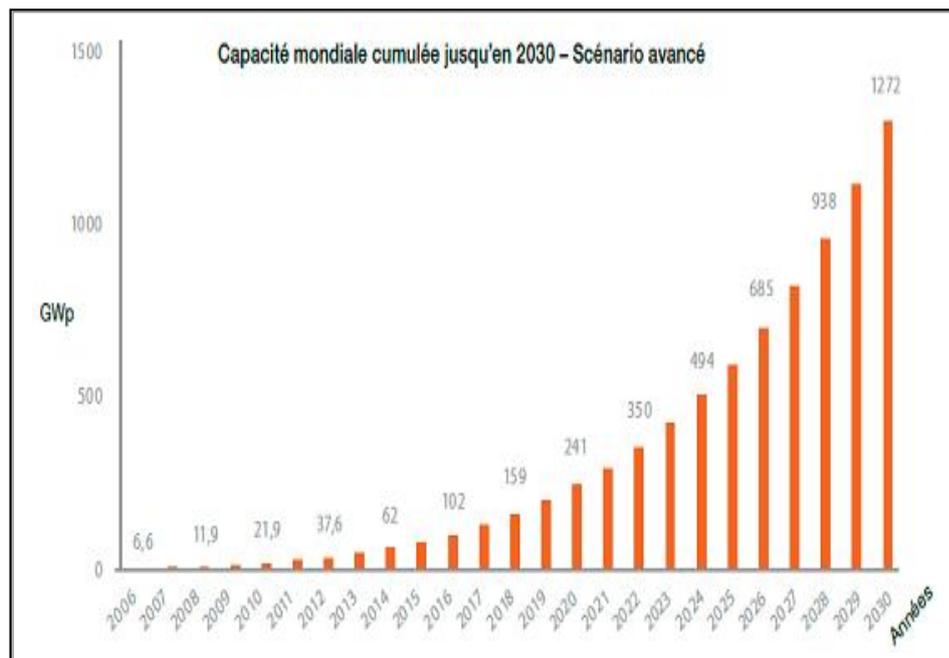
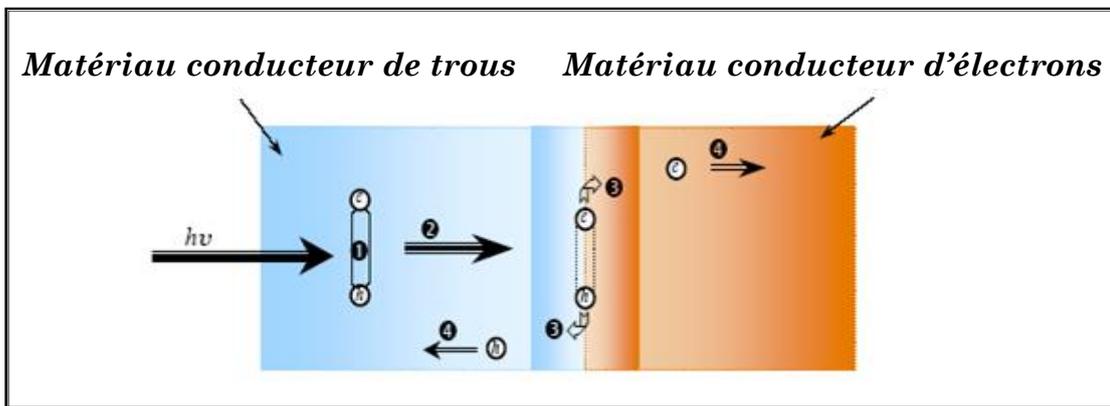


Figure I.2 : Potentiel mondial de l'électricité d'origine photovoltaïque a long terme [3].

### I.1.2.1 : Principe d'une cellule photovoltaïque

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, comme le montre la figure I.3 est expliquée selon les étapes suivantes :

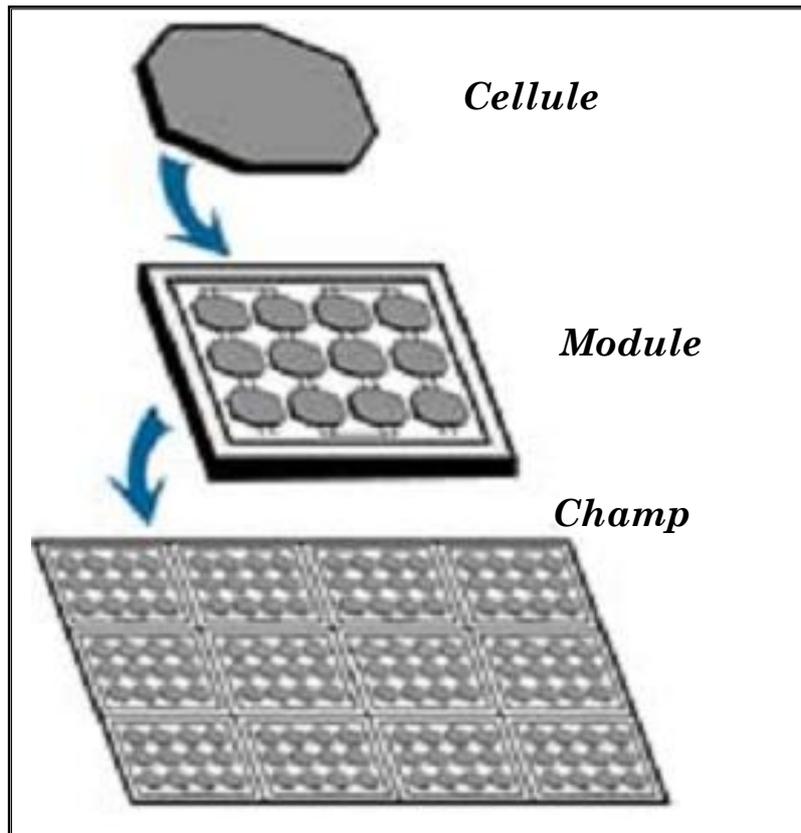
- ❶ Le photon absorbé d'énergie supérieure à l'énergie du gap du matériau semi-conducteur libère un électron négatif, laissant un trou positif derrière lui ;
- ❷ Le déplacement des porteurs de charge vers la zone n pour les électrons et vers la zone p pour les trous sous l'effet d'un champ électrique créé par la jonction P-N ;
- ❸ La séparation des porteurs de charge se traduit par l'apparition d'un champ électrique et par conséquent, il apparaît une différence de potentiel entre la zone N et la zone P ;
- ❹ Si on connecte la jonction à une résistance de charge on obtient un courant électrique et le dispositif permet de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique.



*Figure I.3 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque [4].*

### I.1.3 : Générateur photovoltaïque

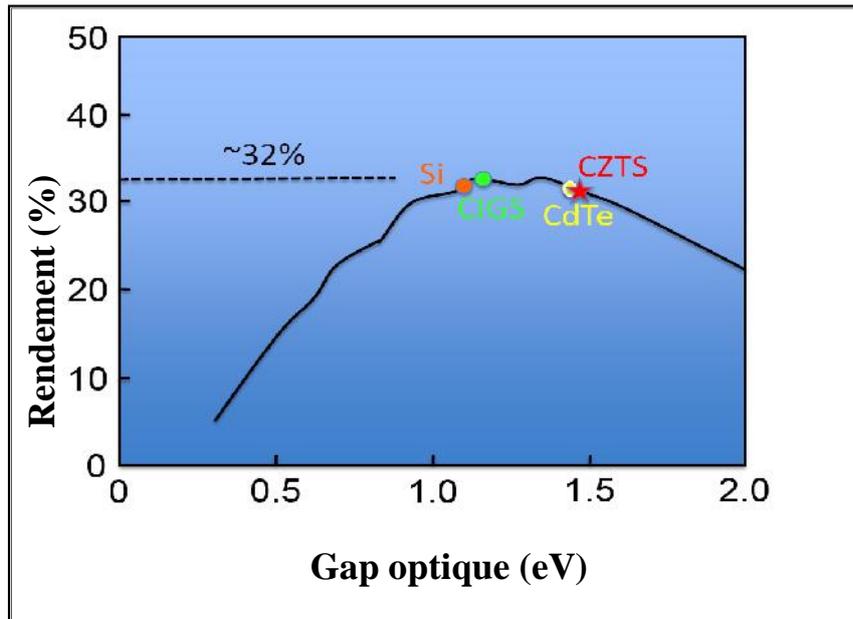
La cellule individuelle, unité de base d'un système photovoltaïque, ne produit qu'une faible puissance électrique typiquement de 1 à 3Watt avec une tension de moins d'un volt. Pour produire plus de puissance, les cellules sont assemblées pour former un module ou panneau. L'interconnexion de module entre eux en série ou en parallèle pour obtenir une puissance encore plus grande définit la notion de champ photovoltaïque (figure I.4). En effet, la complexité des procédés de fabrication des modules photovoltaïques et les rendements de production trop faible entraînent des coûts élevés qui freinent le volume de vente.



*Figure I.4 : Schéma descriptif d'un champ photovoltaïque [5].*

#### **I.1.4 : Matériaux destinés à la conversion photovoltaïque**

Plusieurs matériaux peuvent être utilisés comme semi conducteurs dans une cellule photovoltaïque. Le choix du matériau repose sur divers facteurs dont sa capacité d'absorber les photons provenant des rayons solaires. En effet le rayonnement solaire contient des lumières de différentes longueurs d'onde: rayons ultraviolets, infrarouges et visibles. Une partie du spectre solaire, partie qui dépend de la valeur du gap  $E_g$  du semi conducteur, est absorbée et participe à la création de paires "électron-trou". Dans un semi conducteur, le photon d'énergie adéquate pourra promouvoir un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Cette transition génère deux types de porteurs, les électrons de conduction, et des trous. Ces paires d'électron-trou d'énergie  $E_g$  pourront servir à générer un courant avant leur recombinaison. Le paramètre prédominant dans le choix d'un semi conducteur pour la conversion photovoltaïque est donc la largeur de sa bande interdite  $E_g$ . Bien entendu, d'autres paramètres vont intervenir dans ce choix. Sur la figure I.5, nous montrons à titre d'illustration le rendement en fonction de l'énergie de gap de quelques matériaux semi conducteurs.



*Figure I.5 : Les rendements en fonction de l'énergie du gap des matériaux photovoltaïques en couche mince [6].*

Plusieurs matériaux ont été exploités dans la conversion photovoltaïque à cause de leurs propriétés optoélectroniques. L'évolution de la technologie des semi conducteurs a permis de synthétiser de nouveaux matériaux. Notons que les orientations actuelles des développements sont basées sur le Silicium (Si) qui est la filière la plus avancée sur le plan technologique et industriel.

#### **I.1.4.1: Le Silicium**

Le Silicium est un élément parfaitement stable et non toxique, il constitue environ 28 % de l'écorce terrestre. Plusieurs technologies pour le photovoltaïque du silicium ont été développées. Ces technologies représentent actuellement 99 % du marché des modules photovoltaïques comme le montre la figure I.6 [7].

##### ➤ **Les cellules monocristallines**

Ce matériau a été le premier à être utilisé. Les cellules au Si ont connu une large application constituant la quasi-totalité des cellules photovoltaïques. Le Si monocristallin est de très haute pureté et possède un gap indirect de 1.1 eV. Il présente également des qualités cristallines et électroniques excellentes permettant la fabrication des cellules à rendement important (20 - 23 %). Les lingots monocristallins sont produit par deux techniques: soit le tirage Czockralski (Cz) ou la purification par fusion de zone (Fz). Le produit sera ensuite découpé en plaquettes de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette étape entraine une perte importante (jusqu'à la moitié) du matériau. Les dispositifs au Si fabriqués par (Fz) donnent les meilleurs

rendements. Pour la méthode (Cz) qui est moins onéreuse, les rendements sont légèrement inférieurs. Les avantages de l'utilisation du Si monocristallin sont la très bonne stabilité et les durées de vie des dispositifs qui peuvent atteindre les 30 ans, ce qui amortira leurs coûts.

Toutefois ce matériau présente plusieurs inconvénients liés à sa rigidité, sa disponibilité parfois limitée et à un coût de fabrication élevé.

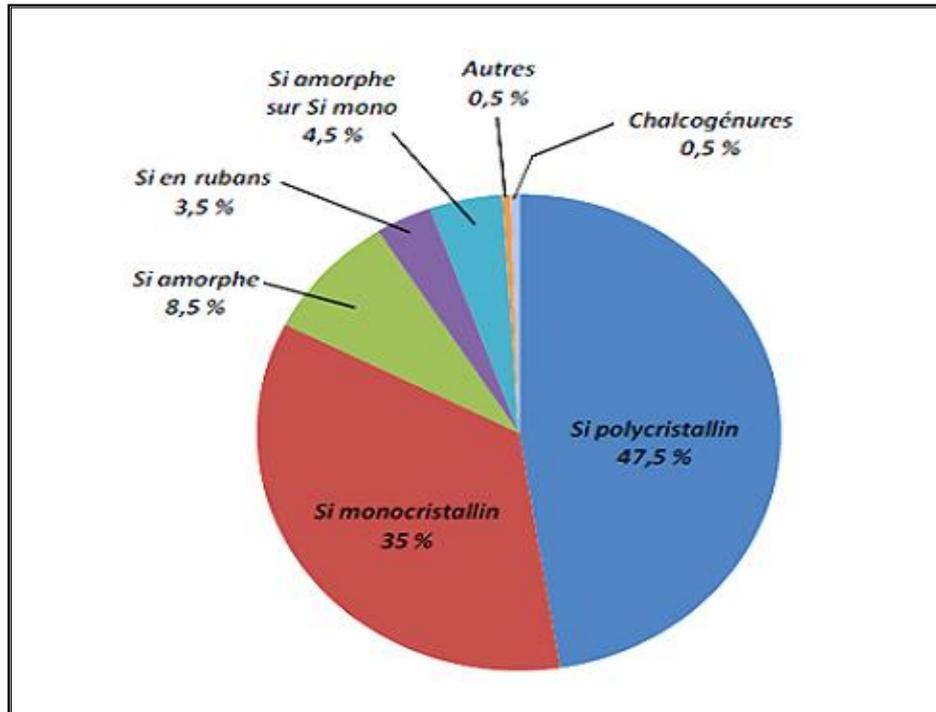
La recherche s'est dirigée vers une méthode de cristallogénèse plus simplifiée et économique basée sur le Si polycristallin.

➤ **Les cellules polycristallines**

Le Si polycristallin (x-Si) est une autre forme de Si utilisée pour la production des cellules solaires photovoltaïques. Cette filière est la plus avancée, sa part du marché tend à augmenter excédant les 55.9 %. Ce matériau est fabriqué principalement à partir des sources de matériaux moins raffinées par des procédés de solidification. Le produit final est sous forme de lingot polycristallin qui sera découpé à l'aide d'une scie à fil. Ce découpage permet de diminuer les pertes dues à l'étape de découpe préjudiciable par la scie diamantée. Le x-Si se présente également sous forme de ruban. Des plaques minces de Si sont fabriquées en utilisant un ruban de carbone (C) qui passe par un bain de Si fondu [8].

Les films de Si se déposent sur le ruban de carbone qui sera ensuite brûlé pour avoir à la fin des plaques de Si. Dans ce cas, la vitesse de croissance extrêmement lente (quelques cm/min) pousse les industriels à abandonner cette technologie. Cependant, les cellules obtenues à partir du x-Si présentent des rendements légèrement faibles (15 %) [9,10] mais conduisent à un coût plus réduit en comparaison avec le Si monocristallin. Grâce à l'utilisation de température élevée, le Si obtenu sous forme monocristallin ou polycristallin appartient à la filière des matériaux massifs où les rendements de conversion d'énergie sont nettement plus élevés mais au prix d'un coût de fabrication très élevé.

L'alternative consiste à recourir au silicium sans recourir aux opérations de découpage; ceci nécessite des nouvelles approches technologiques afin de réduire le coût de production tout en augmentant le rendement de conversion. Depuis quelques années, une filière dite couche mince provoque un grand intérêt.



**Figure I.6 :** Répartition des matériaux sur le marché mondial du photovoltaïque [7].

#### ➤ Silicium amorphe hydrogéné a-Si:H

Ce matériau possède un gap de 1.7 eV et un coefficient d'absorption plus élevé que celui du Si monocristallin et polycristallin. Le Silicium amorphe peut être déposé en couches minces de manière moins coûteuse qu'en croissance polycristalline, par évaporation sous vide ou pulvérisation cathodique. Les couches minces de a-Si:H sont réalisées par la décomposition du silane ( $\text{SiH}_4$ ) par décharge radio-fréquence avec des coûts réduits mais les rendements de conversion sont limités et ne dépassent pas les 12 % [11]. La raison de cette limitation est que les cellules ont une faible mobilité des porteurs et souffrent d'un problème de dégradation des performances causée par l'exposition à la lumière: c'est l'effet Staebler-Wronski [12]. Le silicium amorphe présente plusieurs avantages, en particulier son fonctionnement possible sous faible éclairage, son fort coefficient d'absorption, sa faible consommation énergétique durant le cycle de production et son aptitude à être déposé sur des grandes surfaces ; contrairement au silicium cristallin. Les piles solaires en a-Si présentent 8 % du marché parce que leur utilisation dans le cadre des installations solaires est limitée. Par ailleurs le a-Si:H a été utilisé également dans des cellules tandem avec du Si polycristallin ou avec le a-SiGe:H [13,14]. Elles présentent une grande stabilité et permettent une meilleure absorption du spectre solaire grâce à la différence des gaps de ces composants, elles ont atteint un rendement de 15 %.

**I.1.4.2: Composés à base du cadmium**

Les composés semi conducteurs à base de cadmium comme CdS, CdSe et CdTe permettent d'obtenir des piles solaires présentant une efficacité de conversion assez élevée. Le CdTe, l'une des premières filières étudiées [15], possède une bande interdite optimale de 1.5 eV et un coefficient d'absorption élevé [16]. Il présente une bonne stabilité et le rendement de ses cellules peut atteindre 16.5 % [17]. Cette filière a rencontré des difficultés qui ont ralenti son utilisation à grande échelle, à savoir :

- ❖ La sensibilité à l'humidité ;
- ❖ La présence de Cd qui est un matériau toxique le rend relativement inapproprié à une application destinée au grand public ;
- ❖ La difficulté de réaliser des contacts ohmiques stables [18].

**I.1.4.3 : L'arséniure de gallium**

Ce matériau présente une énergie de gap de 1.42 eV [19]. Des rendements de conversion excédant les 28 % [20] lui donnent la particularité d'être réservé aux applications spatiales. Le GaAs peut être également utilisé dans des cellules tandem, comprenant un empilement de matériaux de gaps successivement de plus en plus petits pour avoir une meilleure utilisation du spectre solaire.

**I.1.4.4 : Chalcopyrite basée sur le  $\text{CuIIIIV}_2$** 

L'émergence des cellules solaires, basées sur les matériaux à structures chalcopyrites, a fait suite à la réalisation de détecteurs photovoltaïques  $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$  par Wagner et coll de Bell Téléphone en 1974-1975 [21]. Wagner et coll avaient rapporté la préparation d'hétérojonctions p-n  $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$  à partir d'un monocristal  $\text{CuInSe}_2$ , dont la conductivité est de type p, sur lequel une couche mince de CdS de 5-10 nm d'épaisseur avait été déposée. La réponse photovoltaïque de ces détecteurs pour une lumière incidente à travers la fenêtre CdS donnait lieu à de très hauts rendements quantiques (70 %) uniformes entre 0.55 et 1.25  $\mu\text{m}$ . Ces hétérojonctions avaient des rendements solaires de l'ordre de 5 %. Les composés ternaires chalcopyrites qui peuvent jouer le rôle d'absorbeur sont principalement le  $\text{CuGaSe}_2$ , le  $\text{CuInS}_2$ , le  $\text{CuAlSe}_2$  et le  $\text{CuInSe}_2$ . Du fait de leurs grands coefficients d'absorption optique, une épaisseur de 1.5-2  $\mu\text{m}$  est suffisante pour absorber la partie utile du spectre solaire. Le matériau le plus prometteur semble être le  $\text{CuInSe}_2$ , une efficacité de 20 % est obtenue par les cellules solaires à base de ce matériau [22]. Cependant, sa faible bande interdite (1.04 eV) limite la tension du circuit ouvert et donc le rendement de la photopile. Et afin de dépasser ce problème, des travaux portent aujourd'hui sur l'introduction des atomes de Ga, Al ou Te qui se substituent partiellement à l'In, de façon à élargir sensiblement la bande interdite.

### I.1.4.5 : Matériaux organiques

Il est à noter qu'il existe d'autres filières des cellules solaires à base des matériaux organiques qui a connu un développement considérable et sera la nouvelle génération des applications photovoltaïques. Elles comportent en générale un polymère conducteur de type p en jonction avec des électrodes liquides. Une raison de l'intérêt porté aux matériaux organiques est que plusieurs cellules solaires en couches minces largement utilisées contiennent des composants à éviter de préférence: le cadmium dans les cellules à base de CdTe, Se et In dans les cellules CIGSe (le Se peut se combiner avec l'hydrogène et fournir du H<sub>2</sub>Se hautement toxique). Le développement des cellules organiques est motivé par les avantages que présentent: la facilité de mise en œuvre, la technologie basses températures et elles peuvent être de plus élaborées sur des substrats flexibles de grandes dimensions par des techniques peu coûteuses. Le rendement de ce type de piles reste relativement faible de l'ordre de 5 % [23].

Malgré la promesse de couches minces de Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> (CIGSSe) chalcopyrite et CdTe, les deux technologies s'appuient sur des éléments qui sont rares dans la croûte terrestre. Pour atteindre l'objectif de la technologie photovoltaïque rapport coût-efficacité, il est nécessaire d'explorer de nouveau matériau quaternaire comme Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> ou CZTS qui est un nouveau matériau absorbeur pour les cellules solaires à couches mince.

#### Avantages de CZTS.

- Un gap de 1.5 eV [24] ;
- L'indice de réfraction est de 2.07 [25] ;
- Le coefficient d'absorption est de l'ordre de 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> [26] ;
- Des éléments constitutifs de CIGS sont chers (In en Ga) et d'autres toxiques (Se). En revanche, CZTS est un matériau semi-conducteur comprenant à base d'éléments abondants et donc à faible coût et non-toxiques [27] ;
- Une efficacité de conversion énergétique est de 6.77 % [28].

### I.1.5 : Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque

#### I.1.5.1 : Avantages

- ✓ Une haute fiabilité ; les modules sont garantis pendant 25 ans par la plupart des constructeurs ;
- ✓ Elle ne comporte pas de pièces mobiles, qui la rendent particulièrement appropriée aux régions isolées. C'est la raison de son utilisation sur les engins spatiaux ;

- ✓ Le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers ;
- ✓ Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits, et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé.

**I.1.5.2 : Inconvénients**

- ✓ La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert des investissements d'un coût élevé ;
- ✓ L'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions ;
- ✓ Le rendement réel de conversion d'un module est faible (la limite théorique pour une cellule au silicium cristallin est de 28 %) ;
- ✓ Enfin, lorsque le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (batterie) est nécessaire, le coût du générateur photovoltaïque est accru.
- ✓

**PARTIE 2 :****TECHNIQUES D'ELABORATION DES COUCHES MINCES****I.2.1 : Notion de couche mince**

Par principe, une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposé sur un autre matériau, appelé "substrat". L'une des dimensions de cette couche est son épaisseur qui a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques "nm" à quelques "µm" (typiquement ce sont des couches de 10 ... 100 nanomètres d'épaisseur). Cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques, très souvent un tel petit nombre de couches atomiques possède des propriétés d'un corps massif très différentes. 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.

### I.2.2 : Principe de dépôt de couches minces

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat). Les particules du matériau du revêtement doivent, dans certains processus, traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat. Alors que dans d'autres processus un milieu neutre est suffisant.

A l'arrivée sur le substrat, une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de van der Waals) ou réagissent chimiquement avec le substrat.

Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragments de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz ou le vide.

**A/ Solide :** dans cette situation le substrat est en contact avec le solide, seuls les particules qui diffusent du solide vers le substrat qui forment une couche. Souvent il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solide exemple : la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couche mince  $\text{SiO}_2$  sur un substrat de silicium.

**B/ milieu liquide :** il est facilement utilisable que le premier cas, car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, électrochimique et le sol gel).

**C/ gaz ou vide :** dépôt CVD la différence entre le milieu gazeux et le vide est le libre parcours moyen des particules.

### I.2.3 : Mécanismes de dépôt des couches minces

Pratiquement, il y a deux grandes méthodes de dépôt de films minces sous vide : les méthodes physiques, telles que la pulvérisation, l'évaporation et les méthodes chimiques, comme la CVD (chemical vapour deposition). La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I.7.

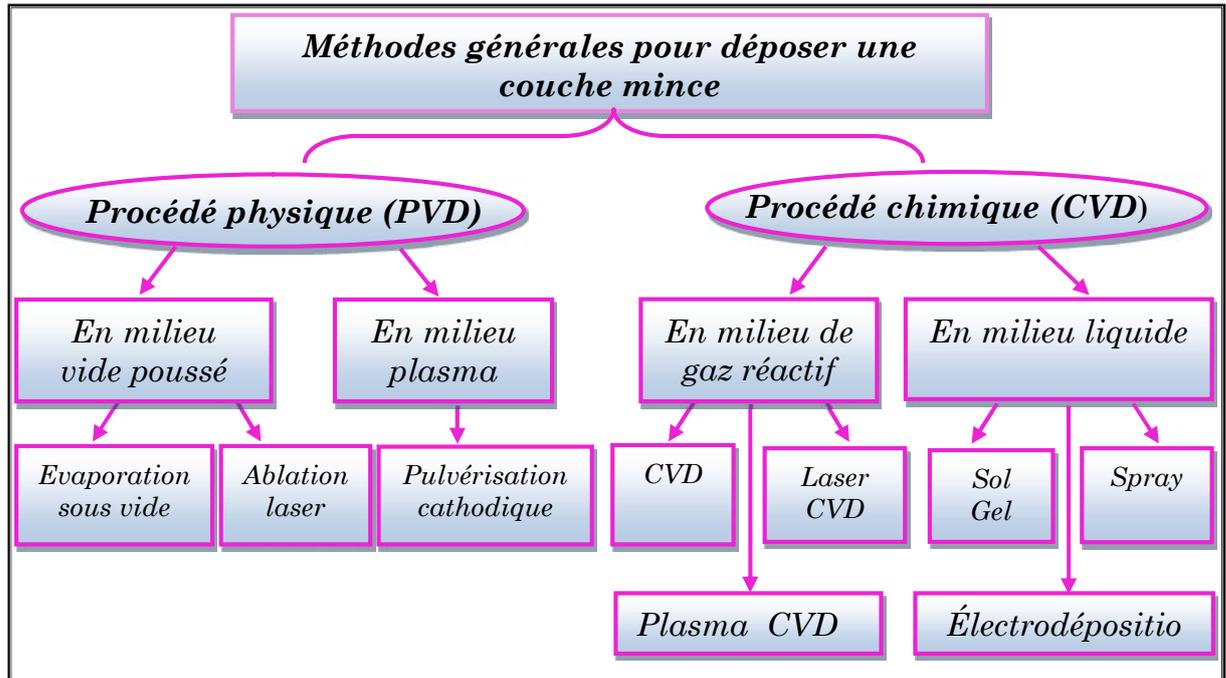


Figure I.7 : Processus de dépôt de couches minces sous vide.

**I.2.4 : Dépôt en phase vapeur physique (PVD)**

**I.2.4.1: L'évaporation thermique**

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfracteur par effet Joule, par induction, et à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique. Les différents modes de chauffage sont présentés sur la figure I.8.

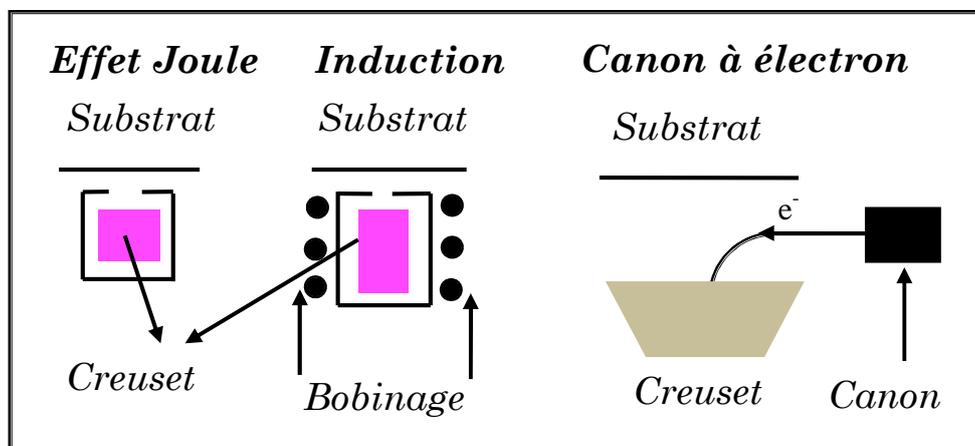


Figure I.8 : Méthodes de chauffages en évaporation thermique sous vide.

L'évaporation thermique est une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus que la pression pendant le dépôt est faible.

#### **I.2.4.2 : Implantation d'ions**

C'est un procédé de haute énergie. Des espèces atomiques choisies sont ionisées puis accélérées dans un champ électrique à des énergies allant de 10 à 1000 keV. La pénétration des ions dans le matériau est de 1 à 2  $\mu\text{m}$ . Les principaux avantages de cette technique sont :

- ↪ Hautes températures non requises donc absence de distorsions thermiques ;
- ↪ Absence d'interface donc pas de problème de décohésion ;
- ↪ Espèces implantées finement dispersées ;
- ↪ Peut être suivi et contrôlé électriquement pendant tout le traitement.

#### **I.2.4.3 : Ablation Laser**

Il s'agit d'une évaporation sous vide, l'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. Un avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés. En fait, le processus d'ablation-dépôt est plus complexe, puisqu'il se forme localement une plume de plasma et que les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, c'est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide.

#### **I.2.4.4: Epitaxie par jets moléculaires (MBE : Moléculaire beam epitaxy)**

La technique permet de réaliser des dépôts monocristallins et des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600°C pour Si). Les basses températures d'épitaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (quelques  $\text{\AA}/\text{s}$ ) afin de laisser le temps aux atomes arrivant à la surface de migrer par diffusion de la surface vers des sites cristallographiques. Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il est donc nécessaire de travailler avec des vides très poussés, appelé UHV (Ultra-High-Vacuum), plus précisément à  $10^{-10}$  torr. Le principe de dépôt est d'évaporer le matériau que l'on veut déposer en le chauffant par effet Joule, par rayonnement (cellule Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons). En outre, sous un UHV, le libre parcours moyen parcouru

par un atome est très grand, ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison qu'on parle de jets moléculaires ou atomiques. Un tel vide impose de grosses contraintes (problème des frottements mécaniques sous UHV, dégazage, transfert des échantillons) qui rend cette technique lourde et demandant un savoir-faire important. Néanmoins, cette technique permet de réaliser couramment des hétéro-épitaxies (dépôt B sur un support A différent), compte tenu des faibles températures d'épitaxie qui éliminent le mécanisme d'interdiffusion de A et B. De plus, elle présente l'avantage d'utilisation des techniques d'analyses in situ afin d'obtenir des informations sur la structure, la topographie et la composition de la couche durant la croissance.

#### **I.2.4.5 : Pulvérisation cathodique (Sputtering)**

Le principe de base de la pulvérisation cathodique (figure I.9) est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Une tension de quelques KV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge électrique dans le gaz sous basse pression (10 à 500 mtorr). En pulvérisation cathodique, on distingue la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre c'est à dire on utilise un gaz d'argon pur pour crée le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est à dire on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon (de l'oxygène O<sub>2</sub> ou de l'azote N<sub>2</sub>). Dans chacun de ces deux cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu, triode à courant continu, ou haute fréquence.

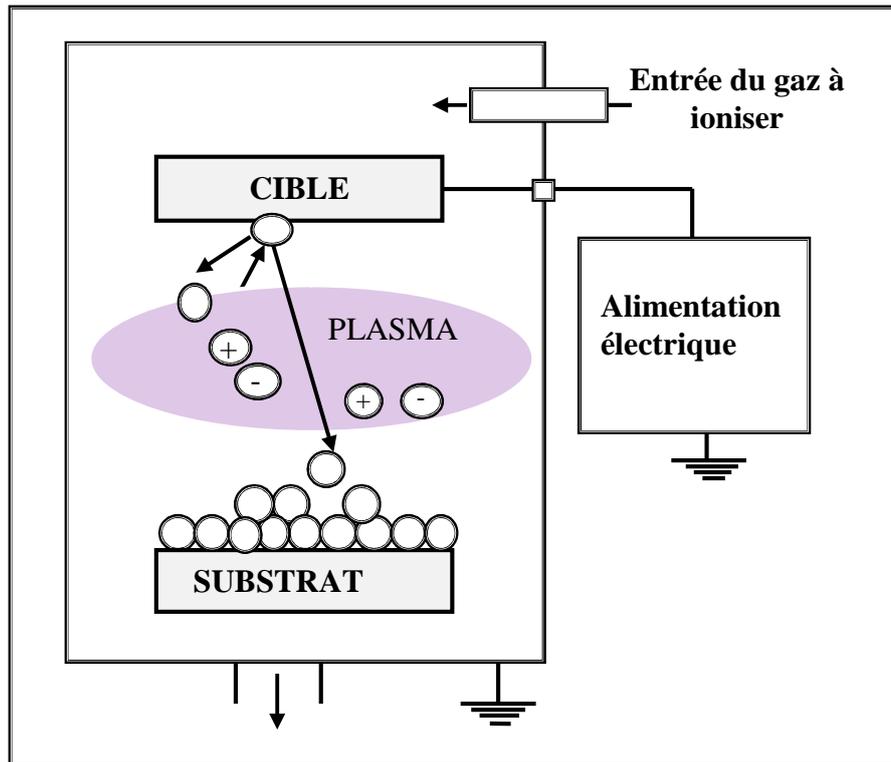


Figure I.9 : Principe d'installation de dépôt par pulvérisation.

### I.2.5 : Dépôt en phase vapeur chimique (CVD)

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduit dans l'enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma. Cette méthode s'appelle CVD plasma ou (PECVD Plasma Enhanced Vapor Deposition). Dans ce cas, il y a création en plus de particules énergétiques.

Les avantages de ce procédé sont la facilité d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques, et la bonne qualité des couches. Cependant, elles sont souvent contaminées par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique. De plus, tous les matériaux ne peuvent être déposés par CVD.

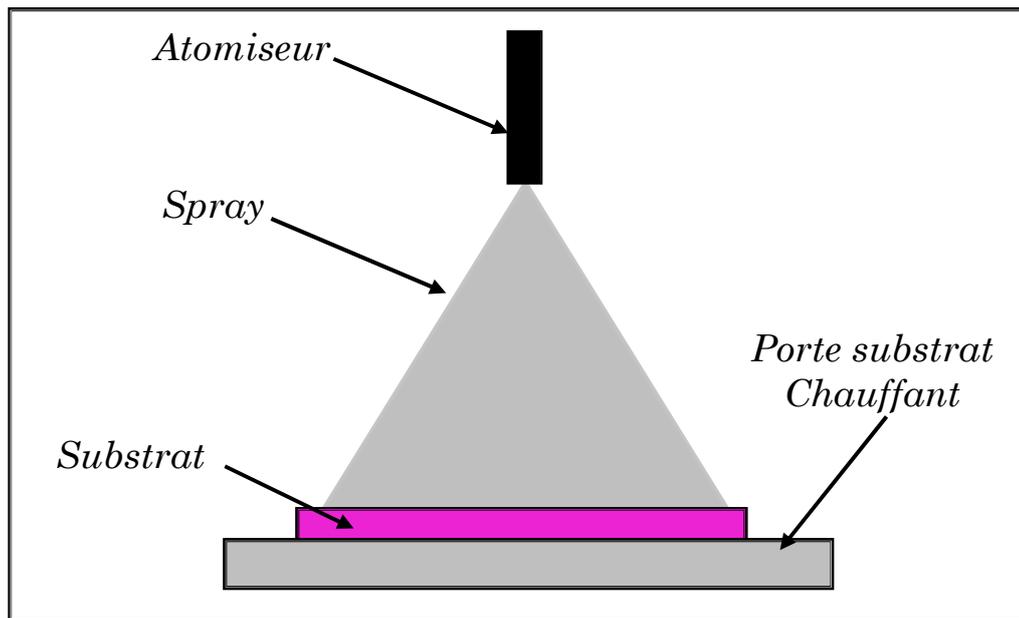
### I.2.6 : Dépôt par spray

Le spray pyrolyse est une technique de dépôt utilisée pour préparer les films minces et épais, Les revêtements en céramique et les poudres. À la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de films, le spray pyrolyse représente une méthode très simple et

relativement rentable. C'est une technique extrêmement facile pour la préparation de couches de toute composition. La méthode a été utilisée pour le dépôt des films denses, et la production de poudres, même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique.

Le spray pyrolyse a été employé pour plusieurs décennies dans l'industrie du verre [29] et dans la production de pile solaire [30].

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseur, réchauffeur de substrat et un régulateur de température.



*Figure I.10 : schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.*

Les atomiseurs suivants sont habituellement utilisés dans la technique de spray pyrolyse :

- ✚ Jet d'air (le liquide est exposé à un jet d'air) [31] ;
- ✚ Ultrasonique (les fréquences ultrasonique produisent les ondes courtes nécessaire pour l'atomisation fine) [32] ;
- ✚ Electrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé) [33].

### **I.2.6.1 : Influence des paramètres de dépôt par spray sur les propriétés des couches minces**

Le dépôt de couches minces par la technique spray pyrolyse se traduit par la pulvérisation d'une solution d'un sel de métal sur un substrat chauffé (figure I.10). L'impact des gouttelettes sur le substrat conduit à la formation de structure sous forme de disque qui subit une décomposition thermique. La forme et la taille du disque dépendent du volume de la gouttelette, la température de substrat.....etc. En conséquence, le film se compose

habituellement de recouvrement de disque du sel de métal étant converti en oxydes sur le substrat chauffé.

### **1. Influence de la température du substrat**

Le spray pyrolyse engendre beaucoup de processus qui apparaissent ou séquentiellement. Les plus importants de ces derniers : la génération et le transport d'aérosol, évaporation du solvant, impact de gouttelette et sa propagation sur le substrat et la décomposition du précurseur. La température de dépôt est impliquée dans tous les processus susmentionnés, à l'exception dans la génération d'aérosol. En conséquence, la température de surface de substrat est le paramètre principal qui détermine la morphologie et les propriétés de la couche déposée. En augmentant la température, la morphologie de la couche peut changer d'une structure fissurée à une structure poreuse. En effet, dans beaucoup d'étude, la température de dépôt a été rapportée comme le paramètre le plus important du spray pyrolyse.

Les propriétés des couches déposées peuvent être variées et par conséquent contrôlées par la variation de la température du substrat. Par exemple les propriétés optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc sont influencées par la variation de la température du substrat [34].

Les couches déposées à partir d'une solution aqueuse d'acétate de zinc à une température du substrat de 490 °C, ont présentées la plus faible résistivité électrique due à l'amélioration de leur cristallinité. Cependant, les couches déposées à 420 °C ont montré la plus haute transmission (90-95%) dans le visible. Ceci est expliqué par la diminution de l'épaisseur des couches et à l'augmentation de l'homogénéité de la structure.

Mirzapour et al [35], ont étudié des propriétés des couches minces d'oxyde d'indium dopé au fluor en fonction de la température de dépôt, la concentration du dopant, le flux d'air et l'épaisseur du film. Ils ont trouvé que la température du substrat a une influence remarquable sur la structure des couches et que le degré de la croissance préférentielle suivant l'orientation (400) augmente avec l'épaisseur de la couche.

### **2. Influence de la solution du précurseur**

La solution du précurseur est la deuxième variable du processus de dépôt par spray. Le solvant, le type de sel, la concentration du sel et les additifs influencent sur les propriétés physiques et chimiques de la solution du précurseur. Par conséquent, la structure et les propriétés d'un film déposé peuvent être modifiées en changeant la composition de la solution du précurseur.

Chen et al [36], ont montré que la morphologie des couches minces peut être considérablement modifiée en ajoutant des additifs à la solution du précurseur. La structure du

film  $\text{TiO}_2$  déposé, changeait d'une structure avec fissures en une structure réticulaire sans fissures après l'introduction de l'acide acétique dans la solution du précurseur.

Le changement de la morphologie a été attribué à la modification de la chimie de la solution du précurseur.

Des films poreux de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  ont été préparés en utilisant la technique de dépôt de spray électrostatique [37,38]. Ces films ont été employés dans les détecteurs à hydrogène de type Taguchi. La taille de grain dans ces films poreux était dans la gamme de 1 à 10  $\mu\text{m}$ . Il a été observé que la taille des grains augmente avec une concentration plus élevée du précurseur dans le solvant d'éthanol.

### **I.2.6.2 : Modèles de dépôt par spray pyrolyse**

Seulement des modèles très simples du mécanisme de dépôt par spray ont été développés jusqu'à maintenant. Il y a beaucoup de processus qui se produisent séquentiellement ou simultanément pendant la formation de film par spray pyrolyse. Ceux-ci incluent l'atomisation de la solution du précurseur, le transport et l'évaporation de gouttelettes, la diffusion sur le substrat, le séchage et la décomposition du sel de précurseur. La bonne compréhension de ces processus est la clé pour améliorer la qualité des films.

Le dépôt des couches minces par spray pyrolyse peut être divisé en trois étapes principales : atomisation de la solution du précurseur, transport de l'aérosol résultant, et la décomposition du précurseur sur le substrat.

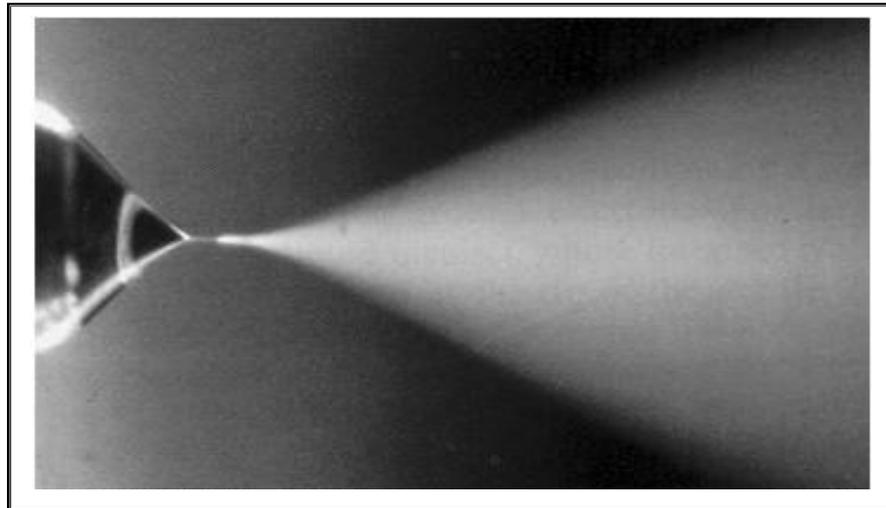
#### **❖ Atomisation de la solution du précurseur**

L'atomisation des liquides a été étudiée pour plusieurs années. En particulier, il est important de connaître quel type d'atomiseur est affectée par les variations des propriétés du liquide et les conditions opératoires. Les atomiseurs à jet d'air, ultrasonique, et électrostatique sont normalement utilisés dans le dépôt couches minces par la technique de spray pyrolyse.

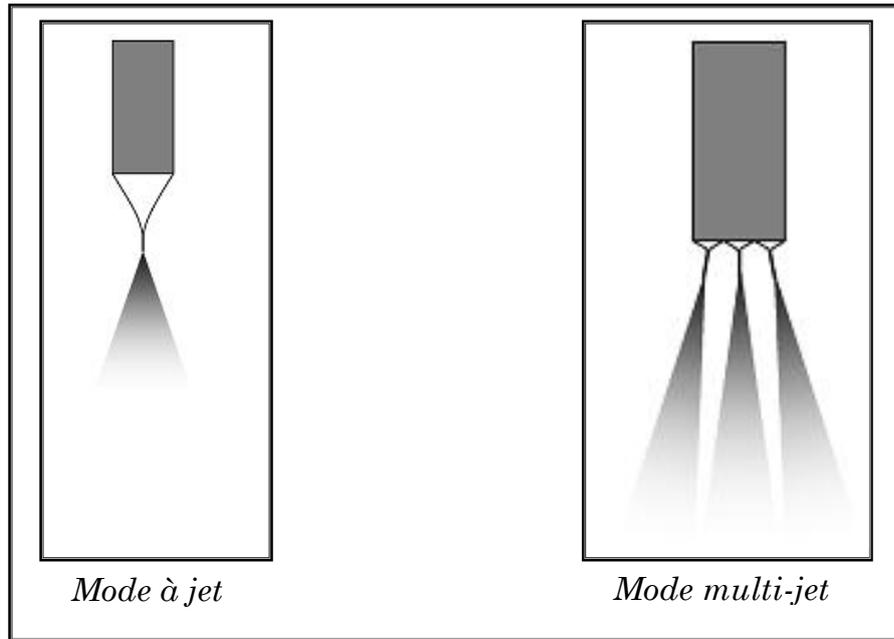
Nombreuses études ont été menées sur le mécanisme de l'atomisation des liquides. Rizkalla et Lefebvre [39], ont examiné l'influence des propriétés des liquides sur les caractéristiques du spray utilisant un atomiseur à jet d'air. Lampkin [40], a présenté des résultats concernant l'utilisation de l'atomiseur à jet dans une installation de spray pyrolyse. Ganán-Calvo et al [41, 42], ont étudié l'atomisation électrostatique des liquides et ils ont déduits des lois pour la taille de gouttelette à partir d'un modèle théorique du transport de charge.

Comparée à d'autres techniques, la technique de spray électrostatique a été employée récemment pour le dépôt en couches minces, tandis que l'atomisation d'un liquide au moyen d'un champ électrique a été étudiée depuis plusieurs années. La recherche sur le dépôt par

spray électrostatique a commencé par l'étude de Rayleigh sur la stabilité d'une gouttelette chargée isolée [43]. L'atomisation électrostatique du liquide a été rapportée pour la première fois par Zeleny. Grace [44] et Marijnissen [45], ont publié une revue sur ce type d'atomisation. Selon les paramètres du spray, de divers modes de pulvérisation sont obtenus, conduisant ainsi à de différentes distributions de la taille des gouttelettes. Cloupeau et al [46], ont proposé une classification de ces modes. Le jet conique et le multi-jet sont les modes les plus importants pour le dépôt par sprat. En mode de jet conique, le liquide est tordu au bout du bec de tube sous une forme conique diamètre (voir figure I.11). Le jet émet habituellement des gouttelettes chargées et mono-dispersées. L'augmentation du champ électrique, provoque une division du jet formant ainsi un mode multi-jet où le nombre de jets augmente avec la tension appliquée (voir figure I.12).



*Figure I.11 : Spray à jet conique du méthanol contenant une petite quantité de l'acide Chlordrique.*



**Figure I.12 :** Modes à jet conique et multi-jet.

#### ❖ *Transport d'aérosol*

Les gouttelettes sont transportées dans l'aérosol et éventuellement évaporées. Pendant le transport, il est important qu'autant de gouttelettes soient transportées au substrat sans former de poudre ou de particules de sel sur sa surface. Saers et al [47], ont étudié le mécanisme de croissance de films SnO<sub>2</sub> par spray. Les forces qui déterminent la trajectoire des gouttelettes et leur évaporation ont été examinées et un modèle de croissance de film a été proposé. Ce modèle tient en compte l'influence des forces de gravitation, électrique, thermophoretique et forces de Stokes. La force thermophoretique pousse les gouttelettes loin de la surface chaude, parce que les molécules de gaz du côté chaud de la gouttelette rebondissent avec une énergie cinétique plus élevée que ceux du côté plus frais. Par exemple, à une température de surface de 350 °C et à un gradient thermique de 500 °C /cm, la force thermophoretique est égale à la force de gravitation pour une gouttelette de 2 µm de diamètre. Les forces thermophoretiques gardent la plupart des gouttelettes loin de la surface dans le procédé de spray non-électrostatique.

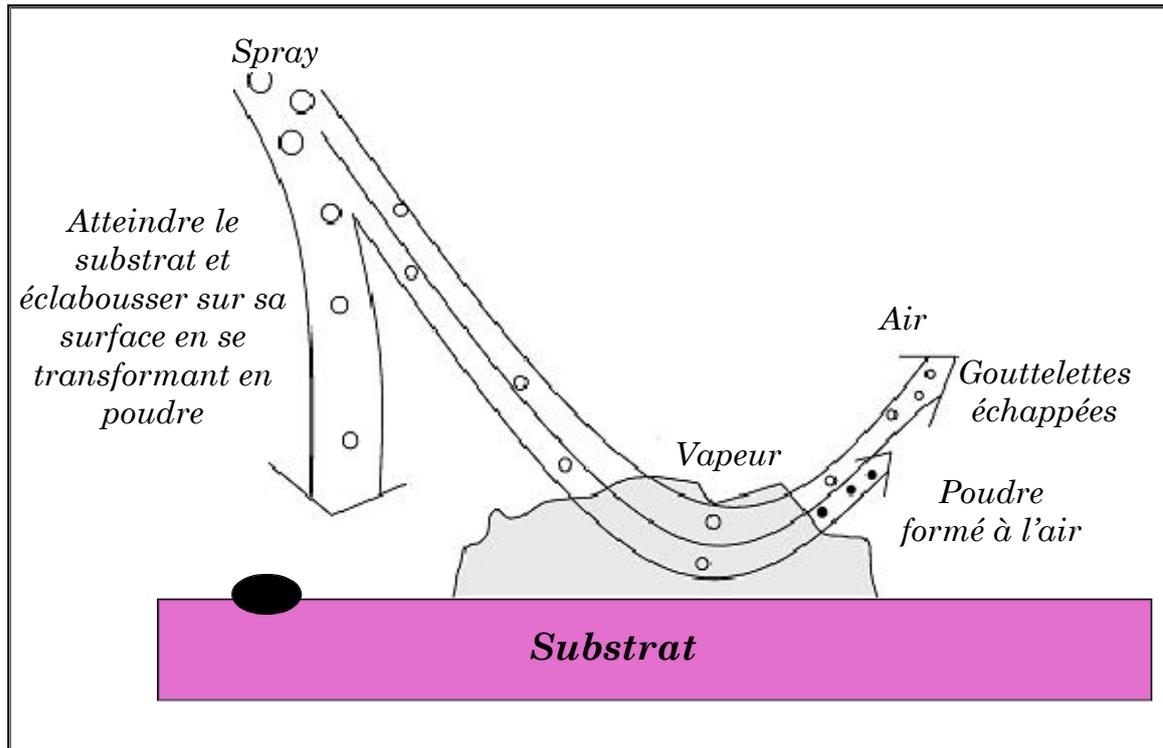


Figure I.13 : Transport de l'aérosol.

#### ❖ Décomposition du précurseur

Plusieurs processus se produisent quand une gouttelette frappe la surface du substrat : évaporation du solvant résiduel, diffusion de la gouttelette, et décomposition du sel. La décomposition d'un précurseur a été étudiée par plusieurs modèles. La plupart des auteurs propose que les films déposés par spray pyrolyse sont formés seulement par un procédé du genre CVD.

Viguie et Spitz ont proposé que les processus de décomposition évoluent avec l'augmentation de la température du substrat [48]. Dans le régime à basse température (processus A) la gouttelette éclaboussé sur le substrat et se décompose (figure I.14). Aux températures élevées (processus B) le solvant s'évapore complètement pendant le vol de la gouttelette et les précipités secs arrivent sur le substrat, où la décomposition se produit. Encore à température élevées (processus C) le solvant s'évapore également avant que la gouttelette atteigne le substrat. Alors les précipités fondent et se vaporiser sans décomposition et la vapeur atteint le substrat pour subir un procédé CVD.

A température plus élevée (processus D) le précurseur se vaporise avant qu'il atteigne le substrat, et par conséquent les particules solides (pleines) sont formées après la réaction chimique dans la phase vapeur.

Les processus A ou B permettent la formation des films adhérents de haute qualité aussi. D'ailleurs, le processus C peut rarement se produire dans la plupart des dépôts par spray pyrolyse, parce que soit la température de dépôt est si basse pour la vaporisation d'un précurseur soit le sel de précurseur se décompose sans fusion ni vaporisation.

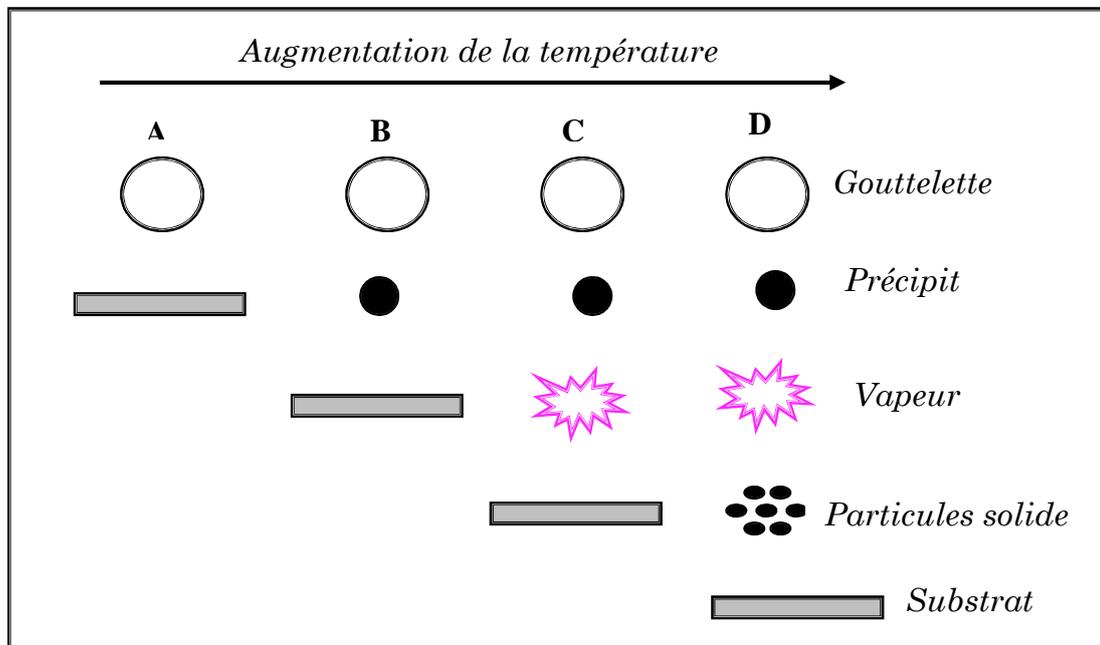


Figure I.14 : Description des processus de dépôt avec l'augmentation de la température du substrat.

*Références bibliographiques du chapitre I*

- [1] A. E. Becquerel, Compt. Rend. Acad. Sci.9, (1839), 561.
- [2] D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, Journal of Applied Physics. 25, 676, (1954).
- [3] [www.photovoltaique.info/Epia\\_Techno\\_leaflet\\_Final\\_French\\_WEB.pdf](http://www.photovoltaique.info/Epia_Techno_leaflet_Final_French_WEB.pdf).
- [4] M. Oukachmih, Thèse de Doctorat, Laboratoire de Génie Electrique, Université de Paul Sabatier, Toulouse France (2003).
- [5] L'Energie Solaire, CLEFS CEA, N°44 (2000-2001).
- [6] ErayS. Aydil, Steven Campbell, Chris Leighton; "Solar Cells from Abundant Nontoxic Materials: Copper Zinc Tin Sulfide Photovoltaics", Department of Chemical Engineering and Materials Science.
- [7] A. Goetzberger, C. Hebling, H. W. Schock, Materials Science and Engineering: R: Reports, 40, 1, (2003).
- [8] J. Kalejs, B. Bathey and J. Cao, Proc. of the NCPV and Solar Program Review Meeting, 600, (2003).
- [9] M. Tanaka, S. Okamoto and S. Tsuge, Proc of the 3<sup>nd</sup> World Conference and Exhibition on Photovoltaics Solar Energy Conversion, Osaka, Japan, 1, (2003).
- [10] J.C. Muller, Techniques de l'Ingénieur, dossier BE8579.
- [11] B. Von Roedern, Proc of the NCPV and Solar Program Review Meeting, 552, (2003).
- [12] D. E Carlson and C. R. Wronski, Appl Phys Lett. 31, 292, (1976).
- [13] W. Kruhler, R. Plattner and J. Grabmaier, Proc 8<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference. 821, Florence, (1988).
- [14] E. Gunzel, F. Karg and R. Plattner, Proc of 8<sup>th</sup> EuropeanPhotovoltaic Solar Energy Conference, 871, Florence, (1988).
- [15] T. L. Chu, S. S. Chu, S. T. Ang, R. D. Hang, K. Lyn Zweibel, H. S. Ullal, Proc of 19th IEEE Photovoltaic Specialists. Conf. New York, 497, (1975).
- [16] A. M. Al-Dhafiri, 14<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 1827, (1997).
- [17] G. J. Conibeer, D. A. Wood, K. D. Rogers and D. W. Lane, 14<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 2075,(1997).
- [18] K. Kuribayashi, H. Matsumoto, H. Uda, Y. Komatsu, A. Nakao and S. Ikigami, Jap Journal of Applied Physics. 22, 1828, (1983).

- [19] P. R Griffin, J. Barnes, K. W. J. Barnham, I. Ballard, M. Cabodi, M. Mazzer, J. S. Roberts and R. Grey, 14<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 1732, (1997).
- [20] C. Algora del Valle and V. Diaz Luque, 14<sup>th</sup> Europeanien Photovoltaic Solar Energy Conference, Barcelona, Spain, 1724, (1997).
- [21] Science Université de Nantes. [En ligne]. [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur : <http://www.sciences.univ-nantes.fr/physique/recherche/lamp/fr/photop/part3.pdf>.
- [22] M.A. Contreras, B. Egaas, 353, 737, (1991).
- [23] Y. Kim, S. Cook, S. Tuladhar, S. Choulis, J. Nelson, J. Durrant, D. Bradley, M. Giles, L.McCulloch, C. S. Ha, and M. Ree, Nature Materials. 5, 197, (2006).
- [24] T.Todorov, K.Reuter and D.Mitzi, “High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed solar cell”, Advanced materials, 22, 156-159, (2010).
- [25] J. S. Seol, S. Y. Lee, J. C. Lee, H. D. Nam, K. H. Kim, “Electrical and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by RF magnetron sputtering process”, Sol. Energy Mater, Sol. Cells 75, 155–162, (2003).
- [26] N. Kamoun, H. Bouzouita and B. Rezig, “Fabrication and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by spray pyrolysis technique”, Thin Solid Films 515, 5949-5952, (2007).
- [27] K. Ito, T. Nakazawa, “Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films”. Jpn. J. Appl. Phys. 27, 2094-2097, (1988).
- [28] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito, T. Motohiro, “Enhanced conversion efficiencies of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique”, Appl. Phys. Express 1 041201, 2, (2008).
- [29] J.M. Mochel, US Patent 2,564,707 (1951).
- [30] J.E. Hill, R.R. Chamberlin, US Patent 3,148,084 (1964).
- [31] A.R. Balkenende, A. Bogaerts, J.J. Scholtz, R.R.M. Tijburg, and H.X. Willems, Philips Journal of Research, 50(3–4), 365 (1996).
- [32] S.P.S. Arya, H.E. Hintermann, Thin Solid Films, 193(1–2), 841, (1990).
- [33] C.H. Chen, E.M.Kelder, P.J.J.M. van der Put, J. Schoonman, J. Mater. Chem., 6(5), 765 (1996).
- [34] H.H. Afify, S.A. Nasser, S.E. Demian, J. Mater. Sci.: Mate-rials in Electronics, 2(3), 152 (1991).
- [35] S. Mirzapour, S.M. Rozati, M.G. Takwale, B.R. Marathe, and V.G. Bhide, J. Mater. Sci., 29(3), 700 (1994).

- [36] C.H. Chen, E.M.Kelder, P.J.J.M. van der Put, and J. Schoonman, *J. Mater. Chem.*, 6(5), 765 (1996).
- [37] H. Gourari, M. Lumbreras, R. Van Landschoot, and J. Schoonman, *Sensors and Actuators B*, 47(1–3), 189 (1998).
- [38] H. Gourari, M. Lumbreras, R. Van Landschoot, J. Schoonman, *Sensors and Actuators B*, 58(1–3), 365 (1999).
- [39] A.A. Rizkalla , A.H. Lefebvre, *J. Eng. Power*, 97(2), 173 (1975).
- [40] C.M. Lampkin, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 1(4), 405 (1979).
- [41] A.M. Ganan-Calvo, J. Davila, A. Barrero, *J. Aerosol Sci.*, 28 (2), 249 (1997).
- [42] C. Pantano, A.M. Ganan-Calvo, and A. Barrero, *J. Aerosol Sci.*, 25(6), 1065 (1994).
- [43] F.R.S. Rayleigh, *Phil. Magazine*, 14, 184 (1882).
- [44] J. Zeleny, *the Physical Review*, 3(2), 69 (1914).
- [45] J.M. Grace, J.C.M. Marijnissen, *J. Aerosol Sci.*, 25(6), 1005 (1994).
- [46] M. Cloupeau, B. Prunet-Foch, *J. Electrostatics*, 25(2), 165 (1990).
- [47] W.M. Sears, M.A. Gee, *Thin Solid Films*, 165(1), 265 (1988).
- [48] W. Siefert, *Thin Solid Films*, 120(4), 267 (1984).

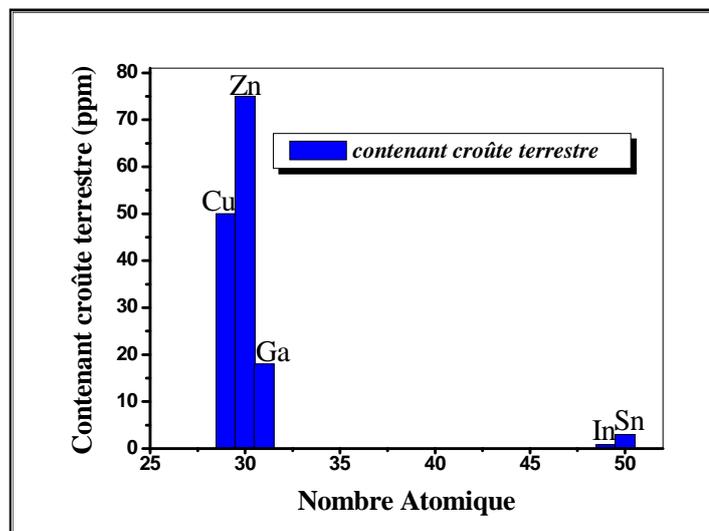
*Chapitre II*

*Etude bibliographique sur  
les couches minces de CZTS*

Dans ce chapitre nous donnerons un aperçu sur les propriétés fondamentales du  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , à savoir sa structure cristalline, ses propriétés électrique et optique. Une brève description des techniques et des méthodes expérimentales les plus utilisées pour le dépôt de ce matériau sera aussi présentée.

## II.1 : Introduction

CZTS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) est un semi-conducteur quaternaire du type  $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ , il est composé de matériaux abondants. C'est un nouveau type d'absorbeur pour les cellules solaires en couches minces. Ce film semi-conducteur peut être obtenu en remplaçant la moitié des atomes d'indium dans  $\text{CuInSe}_2$  chalcopyrite par du zinc, l'autre moitié avec de l'étain et la substitution du sélénium par le soufre. Les composants de CZTS sont abondants dans la croûte terrestre (Cu: 50 ppm, Zn: 75 ppm, Sn: 2.2 ppm, S: 260 ppm) et ils possèdent une toxicité extrêmement faible. De l'autre côté, dans le cas du composé CIS, le contenu de l'indium et de sélénium dans la croûte terrestre est de 0.05 ppm ou moins [1]. Telle que 30 tonnes d'indium est nécessaire pour produire 1 GW de puissance électrique [2].



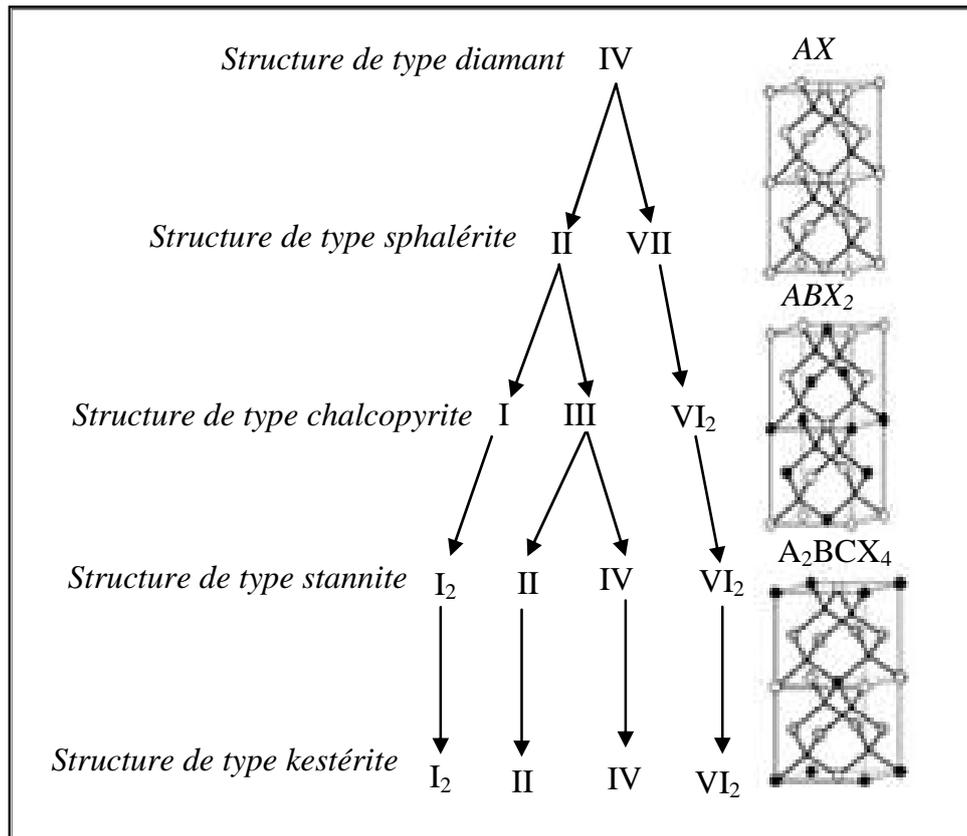
*Figure II.1: Contenu des 'éléments utilisés dans la cellule solaire à base de CIS et CZTS dans la croûte terrestre.*

La technologie à base de CZTS utilise des matériaux qui permettent d'éviter les métaux lourds et sont facilement disponibles à un coût moindre. En vertu de ces matériaux, l'objectif est de créer la prochaine génération de la technologie solaire qui abaisse le coût de production d'électricité photovoltaïque et par l'énergie solaire permettant de devenir une alternative aux sources d'énergie omniprésente à base de carbone.

## II.2 : Structure cristalline des composés I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub>

Il est bien connu que dans la structure diamant (groupe d'espace  $F\bar{d}3m$ ) chaque atome est entouré par quatre plus proches voisins, les plus proches sont situés dans les coins d'un tétraèdre régulier. Sa maille peut être vue comme l'interpénétration de deux cubes à face centrées. La structure diamant forme la source d'une famille de structures basée sur l'emplacement des atomes sur deux substructures.

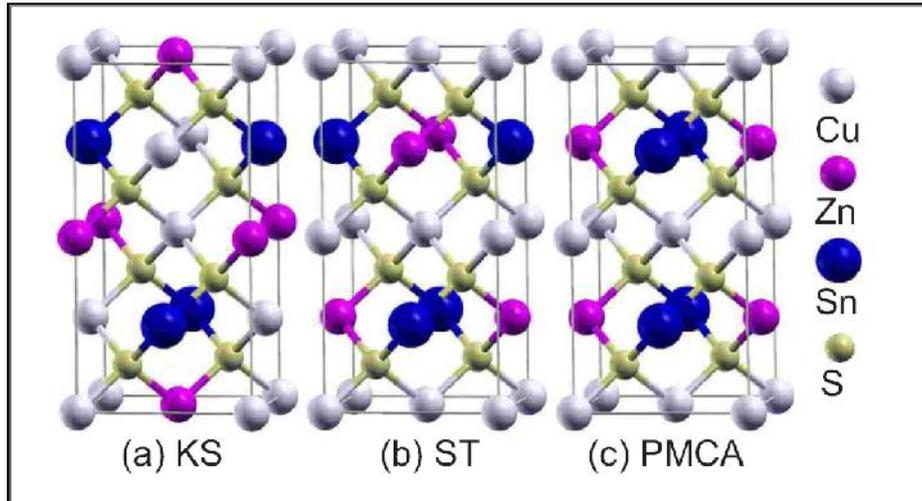
Un trait important de toutes les structures tétraédriques c'est que chaque atome peut être décrit comme ayant quatre liaisons covalentes et exige donc quatre électrons de valence. Tout composant dont la structure dérive du diamant est appelé "adamantine". Étant donné la règle que le nombre moyen d'électrons de valence par atome est quatre ; une large gamme de structures tétraédriques peuvent être dérivée. Dans les composés multiples, les deux substructures sont peuplées par des cations et des anions respectivement. Les binaires ont la formule commune  $A^N B^{8-N}$  ( $N = 1, 2, 3$ ) [3]. Les matériaux connus sont les composés  $A_{II} B_{VI}$  ( $N = 2$ ;  $A = Zn, Cd, Hg$ ;  $B = S, Se, Te$ ) qui cristallisent dans la structure cubique de type sphalérite (blende) (groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ ) et dans le type hexagonale wurtzite (groupe d'espace  $P6_3mc$ ). Pour les composés ternaires la formule est  $A^{N-1} B^{N+1} X_2^{8-N}$  [3]. Dans les composés  $A^I B^{III} X_2^{VI}$  ( $N = 2$ ;  $A = Cu, Ag, B = Al, Ga, In, X = S, Se, Te$ ). Il existe deux structures fondamentales qui obéissent à la règle de l'octet: la structure tétragonale ( $a = b < c, \alpha = \beta = 90^\circ$ ) de type chalcopyrite (CH) (groupe d'espace  $I\bar{4}2d$ ) [3] et la structure (CA). La structure CH avec un gap de bande plus large est toujours plus stable que la structure de CA. Cela conduit à un déplacement des anions à partir du site idéal tétraédrique par une quantité  $|u - 1/4|$  (où  $u$  est l'anion coordonnée  $x$ ). Les paramètres  $a$  et  $u$  sont appelés les degrés de liberté structurelle de la structure type chalcopyrite [4]. Le prototype de ce groupe est la chalcopyrite minérale ( $CuFeS_2$ ). L'abaissement de la symétrie est une étape mène à la suite de la structure stannite (groupe d'espace  $I\bar{4}2m$ ) nommé d'après le stannite minérale  $Cu_2FeSnS_4$  [5]. Une diminution de la symétrie n'est pas possible que par la substitution ordonnée des métaux, mais aussi en changeant le métal de commande, c'est à dire l'agencement des cations sur les sites de structure de la cellule unité. Ce faisant, la structure de type kesterite (groupe d'espace  $I\bar{4}$ ) peut être déduite de la structure type-stannite, qui est nommé par la suite le kesterite minérale  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS) [5]. Notez que dans la structure type-chalcopyrite deux cations différents sont impliqués dans les tétraèdres des cations ( $A_2B_2X$ ) alors que dans la structure de type stannite et kesterite trois cations différents forment le tétraèdre ( $A_2BCX$ ).



**Figure II.2:** Schéma représentatif d'une partie de la famille composée de diamant [3].

La Figure II.2 représente une partie de la famille composée de diamant, Chiffres romains donnent l'état de valence des cations et anions respectivement, ce qui est doublé en somme des éléments à la fois le remplacement à chaque étape d'un type de structure à l'autre (indiqué par les lignes pleines). Symboles à droite sont les groupes d'espace. Les modèles de structure à la gauche (de haut en bas) de la structure de type-sphalérite (deux cellules élémentaires sont indiqués pour une meilleure comparaison), la structure type-chalcopirite et la structure type-stannite. Dans le schéma, les cations sont de grandes sphères (A-noir, B-blanc, C-gris) et les anions sont représentés par des petites sphères.

Donc on a trois structures cristallines fondamentales qui obéissent à la règle de l'octet. La première est la structure kesterite (KS), figure II.3(a), qui est dérivée de la structure CH. Les deux autres sont la structure stannite (ST) figure II.3(b) et le primitif structure mixte CA(PMCA), figure II.3(c). Nous constatons que KS est la structure de l'état fondamental pour les CZTS, alors que les ST et les structures PMCA ont des énergies plus élevées au total.

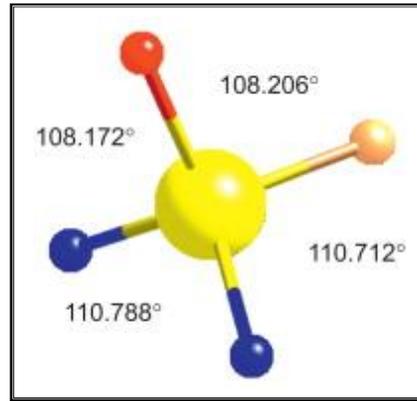


**Figure II.3:** La structure cristalline de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  en (a) KS, (b) ST et (c) structures PMCA.

Cela suit la même tendance que leurs structures ternaires parents, c'est-à-dire CH est plus stable que CA [6]. Cependant, bien que la structure KS possède une énergie plus faible, la différence d'énergie entre les KS et les structures de ST est faible, environ 3 meV / atome [3].

Prenant en compte les paramètres de position atomique de l'anion, un comportement de déplacement peut être obtenu sur la gamme de température. A température ambiante, l'anion occupe une position  $(x, y, z)$  ( $x = 0.756$ ,  $y = 0.75566$ ,  $z = 0.8722$  [7]). En raison de différentes longueurs des liaisons cation-anion (Cu-S, Zn-S, Sn-S) de l'anion sont décalées à partir du milieu des tétraèdres anion ( $\text{XA}_2\text{BC}$ ) et donc le tétraèdre est déformé.

La distorsion peut aussi être exprimée par les angles des liaisons cation-anion-cation. Ils diffèrent sensiblement de la valeur idéale ( $109.47^\circ$ ), alors que la Cu-S-Sn et les angles de Zn-S-Sn sont plus petits et les angles Cu-S-Zn et Cu-S-Cu sont plus grands que la valeur idéale (voir la Figure II.4).



**Figure II.4:** Les angles de liaison cation-anion-cation dans le tétraèdre anion de CZTS dans la structure de type kesterite.

En outre, des modifications de la structure tétragonale de type kesterite qui appartiennent à des groupes d'espace P42c, P421c et P2 peuvent être considérées [8]. Les modifications se limitent à l'échange de deux ions dans le sous-réseau cationique. Pour les premiers atomes de Cu et Zn (P42c) dans la couche  $z=1/4$  sont échangés. Dans la seconde modification (P421m) les atomes de Cu et Zn sont échangés entre les deux couches pour obtenir des couches complètes Zn et Cu à  $z=1/4$  et  $3/4$ . Le dernier (P2), un atome de Cu à  $z=1/2$  est échangé avec l'atome de Zn à  $z=3/4$ . Cette reprise de la structure type stannite au niveau des couches  $z=1/2$  et  $3/4$ , mais elle maintient la structure de type kesterite dans les deux autres couches (c à d) un trouble au sein des couches de Cu-Zn à  $z=1/4$  et  $3/4$ . Cette dernière provoque des défauts anti-site Cu Zn et Zn Cu [9]. Les structures de type kesterite appartiennent à la famille composé  $A_2^I B^II C^{IV} X_4^{VI}$  ( $A=Cu$ ,  $B=Zn$ ,  $Fe$ ,  $C=Sn$  et  $X=S$ ,  $Se$ ), sont composées d'un réseau cubique à face centré (cfc) des anions, avec des cations qui occupent la moitié des vides tétraédrique. Ainsi, les structures sont étroitement liées, mais affectées à des différents groupes en raison de différentes distributions des cations  $A^+$ ,  $B^{2+}$  et  $C^{4+}$  (Figure II.5). La structure de type kesterite se caractérise par des couches alternées de cations CuSn, CuZn, CuSn et CuZn à  $z = 0, 1/4, 1/2$  et  $3/4$  respectivement. Ainsi, l'un de cuivre occupe les 2 positions b (0, 0,0) avec le zinc et le cuivre restant a ordonnées à 2c (0,1/2,1/4) et 2d (0,1/2,3/4) résultant de l'espace groupe. D'autre part, dans les couches type-stannite structure ZnSn s'alternent avec des couches  $Cu_2$ .

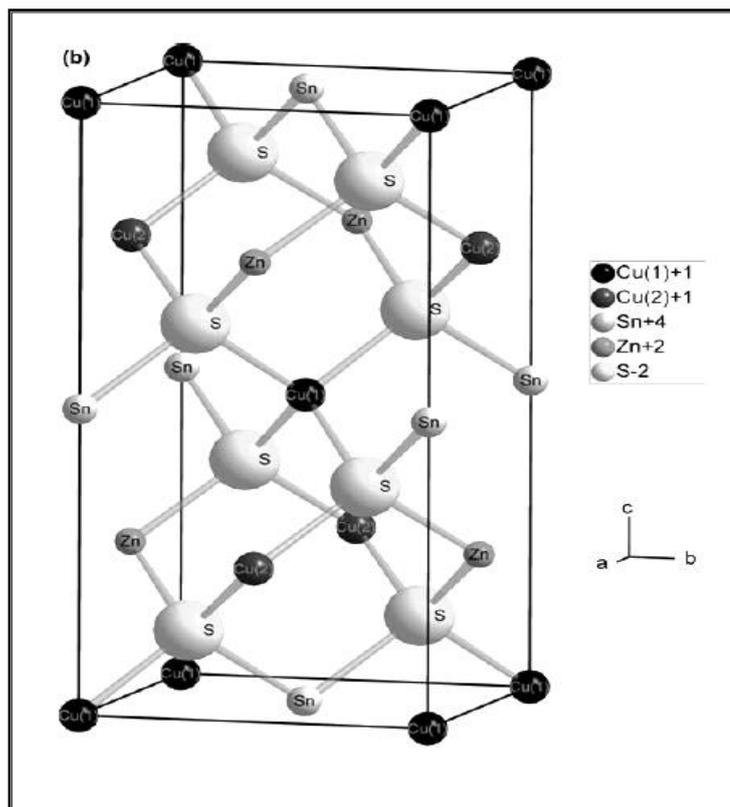


Figure II.5: Maille élémentaire de CZTS [10].

| Atome | Notation Wyckoff | Position        |
|-------|------------------|-----------------|
| Cu    | 2a               | (0, 0, 0)       |
|       | 2c               | (0, 1/2, 1/4)   |
| Zn    | 2d               | (1/2, 0, 1/4)   |
| Sn    | 2b               | (1/2, 1/2, 0)   |
| S     | 8g               | (1/4, 1/4, 3/8) |
|       |                  | (3/4, 3/4, 3/8) |
|       |                  | (1/4, 3/4, 3/8) |
|       |                  | (3/4, 1/4, 3/8) |
|       |                  | (1/4, 1/4, 5/8) |
|       |                  | (3/4, 3/4, 5/8) |
|       |                  | (1/4, 3/4, 7/8) |
|       |                  | (3/4, 1/4, 7/8) |

Tableau II.1: Coordonnées des atomes de la maille élémentaire de CZTS [10].

La structure est compatible avec la symétrie du groupe d'espace  $I4[2m]$ , avec le cation divalent situé à l'origine (2a) et le cation monovalent à la position 4d (0,1/2,1/4). Sn est situé sur le site 2b (0, 0,1/2) dans les deux structures. L'anion se trouve sur le (110) miroir plan à  $8i(x, x, z)$  pour le type stannite et  $8g(x, y, z)$  pour la structure de type kesterite.

Les Coordonnées des atomes de la maille élémentaire de CZTS sont données dans le (Tableau II.1).

### II.2.1 : Paramètres de la maille

Les paramètres de la maille d'un semi-conducteur sont généralement mesurés par la diffraction des rayons X (DRX). Le tableau II.2 donne les valeurs des paramètres de maille comme il a été rapporté par plusieurs auteurs pour la structure kesterites et la structure stannites. Le tableau II.3 donne les propriétés des couches de CZTS.

| Composé | Structure | a (Å) | c (Å)  | V (Å <sup>3</sup> ) | $\gamma$ | Référence |
|---------|-----------|-------|--------|---------------------|----------|-----------|
| CZTS    | KS        | 5.427 | 10.848 | 319.5               | 1.002    | [11]      |
| CZTS    | KS        | 5.432 | 10.840 | 319.9               |          | [12, 13]  |
| CZTS    |           | 5.44  | 10.822 | 319.7               | 1.001    | [14, 15]  |
| CZTS    | ST        | 5.436 | 10.81  | 318.3               |          | [16, 17]  |
| CZTS    | PD-KS     | 5.428 |        |                     | 1.001    | [18]      |
| CZTSe   | ST        | 5.606 |        |                     | 0.995    | [10]      |
| CZTSe   | ST        | 5.766 |        |                     | 1.011    | [10]      |
| CZTSe   | KS        | 5.684 | 11.353 | 366.8               | 1.00     | [10]      |

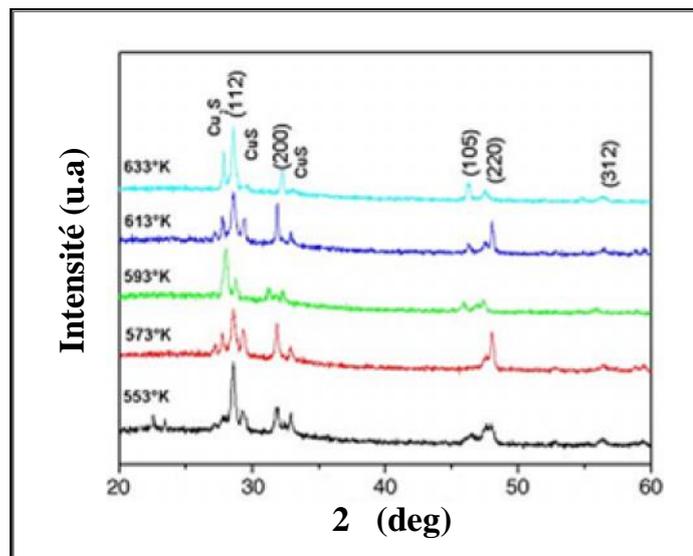
**Tableau II.2:** Les constantes de réseau et les lacunes de bande pour différentes structures.

| Paramètre        | Unité              | CZTS            |
|------------------|--------------------|-----------------|
| Minérale         | –                  |                 |
| $E_g$            | eV                 | 1.4-1.5         |
| Réseau           | –                  | tétragonale     |
| Structure        | –                  | kesterite       |
| Espace de groupe | –                  | I-4             |
| a, c             | nm                 | 0.5435 ; 1.0843 |
| Densité          | g cm <sup>-3</sup> | 4.56            |
| Apparence        | –                  | opaque          |
| $T_f$            | °C                 | 990             |
| $H_f$            | Kj/mol             | -336.9          |

|                           |           |                      |
|---------------------------|-----------|----------------------|
| <i>densité de porteur</i> | $cm^3$    | $8.2 \times 10^{18}$ |
| <i>Mobilité</i>           | $cm^2/Vs$ | 6.3                  |
| <i>Résistivité</i>        | $.cm$     | 0.2-2                |

*Tableau II.3 : Propriétés des couches CZTS.*

N. Kamoun, et al [12], ont préparé des films de CZTS par spray pyrolysis sur des substrats en verre sous une température de substrat variant entre 553°K de 633°K et un temps de dépôt est égal à 60 min. Pour tous les films déposés, les plans (112), (200), (220) et (312), qui correspondent au CZTS et aussi caractéristique de la structure kesterite avec une orientation préférentielle (112) a été observée. Cependant ; pour les températures du substrat élevées (593°K, 613°K et 633°K), l'orientation du plans (105) correspondant au CZTS est présente dans le spectre de diffraction, avec la formation des phases secondaires de CuS et Cu<sub>2</sub>S. (Figure II.6).



*Figure II.6 : Spectres DRX pour le CZTS, déposé à 60 min avec différentes température du substrat [12].*

### II.3 : Propriétés électriques

Les principales caractéristiques électriques des matériaux semi-conducteurs résultent des déplacements des porteurs de charge sous l'effet d'un champ électrique, ou magnétique (conductivité électrique, effet Hall, photoconductivité,...). Néanmoins, ces déplacements sont gouvernés par les collisions des porteurs de charge avec les ions, les impuretés ou les

défauts du réseau cristallin. Le libre parcours moyen, qui caractérise la distance moyenne parcouru par un électron entre deux chocs successifs, est un paramètre important spécifique de l'état structural du matériau. Le comportement électrique dans les couches minces polycristallines des semi-conducteurs dépend fortement des surfaces délimitant les grains constituant la couche, car, ces joints de grains sont des zones de grandes densités de défauts et d'impuretés. Ces zones forment des états énergétiques localisés, dans la bande interdite, capables de capturer et d'immobiliser les porteurs de charge. Ainsi que, l'accumulation de ces porteurs fait apparaître des barrières de potentiel au niveau des joints de grains. Cet effet devient important si la taille des grains est de moins d'un micron [19].

Le système CZTSSe a l'avantage de permettre le réglage de la bande interdite directe, en faisant varier le rapport S: Se, de près de 1 eV pour le composé séléniure pure à environ 1.5 eV pour le matériau sulfuré pur (gamme très utile pour l'énergie solaire terrestre). D'après les calculs de structure de bande, la bande supérieure de valence dans CZTSSe se compose des orbitales antilignes Cu 3d et S (Se) 3p (4p), tandis que le bas de la bande de conduction se compose des orbitales antilignes de Sn 5s et S (Se) 3p (4p). Dans ces calculs, l'atome de Zn n'affecte pas le maximum de la bande de valence ou la bande de conduction minimum [20]. Cependant, les calculs récents prédisent que la substitution Sn sur le site Zn peut créer un niveau profond dû à une transition IV – II (c.-à-d. multivalence) à l'intérieur de la bande interdite [21]. Les propriétés électriques des composés CZTSSe sont présentées au tableau II.4 pour les films préparés à l'aide de diverses méthodes, telles que la pulvérisation cathodique, co-évaporation et dépôt par spray ultrasonique. En général, ces films sont préparés sur des substrats isolants pour empêcher la conduction parallèle dans les mesures de Hall.

| Composé | Densité de porteur (cm <sup>3</sup> ) | Mobilité (cm <sup>2</sup> /Vs) | Résistivité (Ω cm) | Références |
|---------|---------------------------------------|--------------------------------|--------------------|------------|
| CZTS    | 8.2×10 <sup>18</sup>                  | 6.3                            | 0.16               | [16]       |
| CZTS    | 8.0×10 <sup>18</sup>                  | 6.0                            | 0.13               | [22]       |
| CZTS    | >5×10 <sup>19</sup>                   | < 0.1                          | > 1.3              | [23]       |
| CZTS    |                                       |                                | 0.02 – 2           | [12]       |
| CZTSe   | 2.1×10 <sup>17</sup>                  | 39.7                           | 0.74               | [24]       |
| CZTSe   |                                       |                                | 0.1 – 0.8          | [24]       |

**Tableau II.4:** Les propriétés électriques des composés CZTSSe.

Tanaka et al [25], ont élaborés des couches minces à partir de poudre CZTS par la méthode d'évaporation, le type de la conductivité à été déterminé par la méthode de la pointe chaude. Ils ont trouvé que tous les films CZTS ont une conductivité de type p pour les rapports de Cu/(Zn+Sn) et Zn/Sn. De plus, ils ont montré que pour le rapport de Zn/Sn = 1.1 il y'a une diminution de la résistivité des films élaborés entre  $2.5 \times 10^{-1}$  et  $7.0 \times 10^{-3}$  ( cm) avec l'augmentation du rapport Cu/(Zn+Sn) (voir la figure II.7) . Cependant, la résistivité pour les films Zn/Sn = 0.95 était presque indépendante avec le rapport Cu/(Zn+Sn), elle est approximativement de l'ordre de  $10^{-2}$  ( cm). Ce qui suggère que les films riches en Sn et Cu ont une faible résistivité, pour-cela ils ne sont pas convenables pour la fabrication des cellules solaires. Ce résultat a été confirmé par le fait que le plus haut rendement de cellule solaire a été obtenu dans des films CZTS ayant une composition pauvre Cu et riche Zn [26].

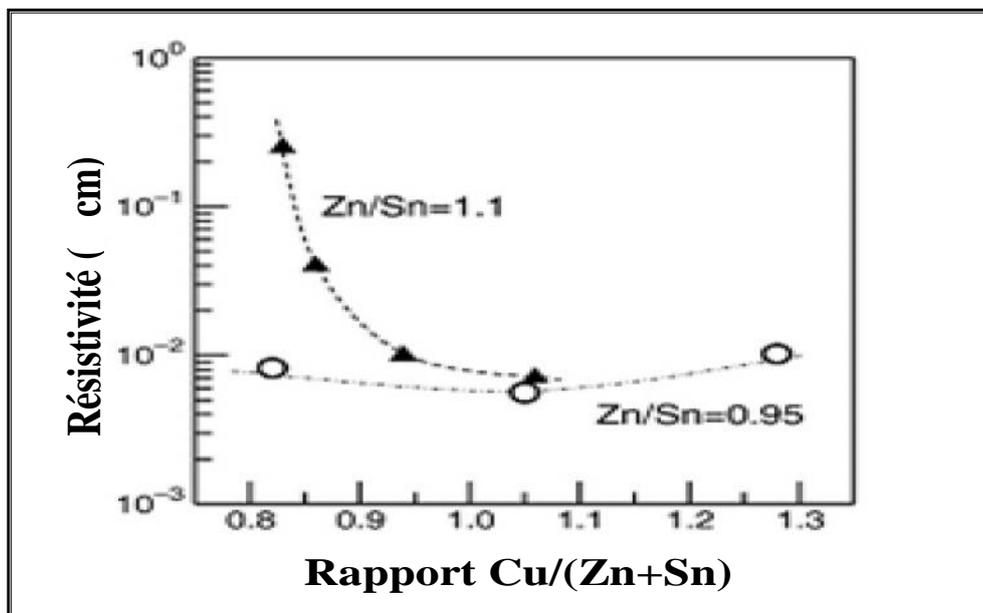


Figure II.7 : La variation de la résistivité en fonction du rapport Cu/ (Zn+Sn) [25].

#### II.4 : Propriétés optiques

Le principe du processus d'absorption dans les semi-conducteurs dépend de l'énergie des photons incidents et de la structure de bande du composé. Un semi-conducteur pur ne peut absorber un photon d'énergie  $h\nu$  et exciter un électron d'énergie  $E_1$  de la bande de valence vers la bande de conduction que s'il existe un niveau d'énergie  $E_2$  tel que :  $E_2 - E_1 = h\nu$ . L'énergie minimale du photon apte à réaliser cette transition est le seuil d'absorption optique. Cependant, pour un semi-conducteur, on peut observer des transitions pour des

énergies inférieures lorsqu'il existe des états localisés dans la bande interdite. Les électrons qui peuvent participer aux processus d'absorption sont :

- ↪ Les électrons fortement liés au réseau cristallin (électrons des couches profondes) ;
- ↪ Les électrons de valence ;
- ↪ Les porteurs de charge libres (électrons ou trous) ;
- ↪ Les électrons liés à des impuretés ou à des défauts du cristal.

L'interaction avec les électrons des couches profondes correspond à des énergies élevées. Par contre, les trois autres mettent en jeu des valeurs plus faibles et concernent des longueurs d'ondes allant de l'ultraviolet à l'infrarouge.

Les films du CZTS ont une transparence optique faible (voir la figure II.8). Plusieurs auteurs ont fait des études sur les propriétés optiques des films minces. Dans ce cas, nous présentons ci-dessous les résultats de la littérature [27].

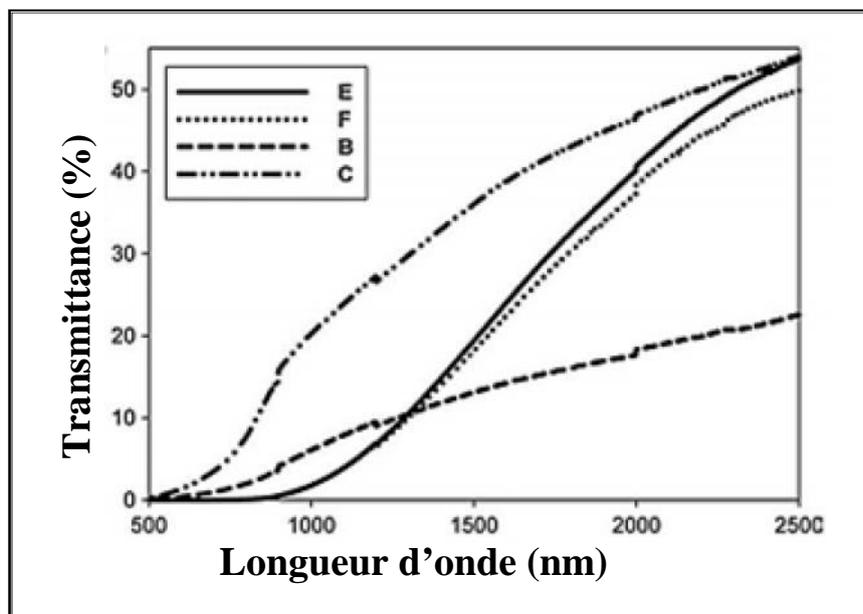


Figure II.8: Spectre typique de transmittance d'une couche mince de CZTS [27].

En théorie, le spectre d'absorption permet de découvrir toutes les transitions et d'obtenir des informations sur la structure de bande du composé. Expérimentalement, l'allure du spectre d'absorption est une caractéristique optique d'un matériau et évolue avec la composition, les défauts et son état de cristallinité. La probabilité d'absorption du photon détermine le coefficient d'absorption optique ( $\alpha$ ). L'énergie du gap est déterminée par plusieurs techniques de caractérisation, à savoir les spectres de transmission et de

réflexion, l'électrorélectance et la photoluminescence. L'ensemble de ces techniques a montré que les transitions entre les bandes d'énergies peuvent être décrites par la relation suivante [28] :

$$(\hbar) = A(\hbar - E_g)^n \quad (\text{II.1})$$

Où  $\hbar$  est l'énergie du rayonnement incidente,  $A$  est une constante et  $n = 1/2, 3/2$  ou  $2$  selon la nature de transition optique : transition directe permise, transition directe interdite et transition indirecte permise respectivement.

Le tableau II.4 montre que la plupart des phases kesterite liées présentent une bande interdite directe dans la plage optimale pour la conversion photovoltaïque de l'énergie.

| <i>Composé</i> | <i>E<sub>g</sub> (ev)</i> | <i>Référence</i> |
|----------------|---------------------------|------------------|
| CZTS           | 1.5                       | [12,13]          |
| CZTS           | 1.49                      | [29,15]          |
| CZTS           | 1.46-1.51                 | [16,17]          |
| CZTSe          | 1.40-1.65                 | [10]             |

**Tableau II.4:** Les constantes de réseau et les lacunes de bande pour différentes structures.

On constate que les couches minces de CZTS ont des bonnes propriétés optiques mais elles sont toujours gouvernées par les conditions de préparation. Les principaux paramètres influents sur la valeur du gap dans les structures kesterite sont:

- ✚ La température ;
- ✚ L'épaisseur de la couche ;
- ✚ la composition de la couche.

#### II.4.1 : Influence de la température

Plusieurs considérations expérimentales ont été reportées sur la variation de l'énergie de gap de CZTS avec la température. Les mesures faites dans différents domaines de température montrent que dans tous les cas le gap diminue linéairement avec l'augmentation de la température.

Cette dépendance de l'énergie de gap des ternaires avec la température est la même que pour leurs analogues binaires; elle peut être alors décrite par la relation de Varshni [30,31]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{aT^2}{b+T} \quad (\text{II.2})$$

Où,  $E_g(0)$  est l'énergie du gap à 0 K, T est la température de mesure et a, b sont des constantes dépendantes des caractéristiques du matériau et des phases. Pawar et al [32], ont préparés les films de CZTS par la méthode d'électrodéposition et ont trouvé que le gap diminue avec la température du substrat et varie de 2.7 et 1.5eV.

#### II.4.2 : Influence de la composition

Pour toute application en optique, les couches minces doivent être les plus homogènes possibles surtout en composition car elle influe directement sur leurs propriétés optiques. Les études effectuées sur le CZTS par Kunihiko Tanaka et al [33], révèlent que les échantillons pauvres en Cuivre ont des énergies de gap calculées de l'ordre de 1.62 eV pour Cu/(Zn+Sn) de 0.805 et Zn/Sn de 1.15. Dans la même référence, les auteurs ont constaté aussi que l'augmentation de la concentration des défauts due à la variation de la composition chimique produit une diminution du gap optique. Ce résultat est confirmé par les valeurs du gap trouvées par Suresh Babu et al [34], qui sont de 1.62 eV, 1.6 eV, 1.55 eV, 1.48 eV, 1.46 eV, 1.4 eV, et 1.37 eV pour des valeurs de rapport Cu/(Zn+Sn) de 0.83, 0.91, 0.94, 1.01, 1.06, 1.09 et 1.14 respectivement.

#### II.4.3 : Influence de l'épaisseur

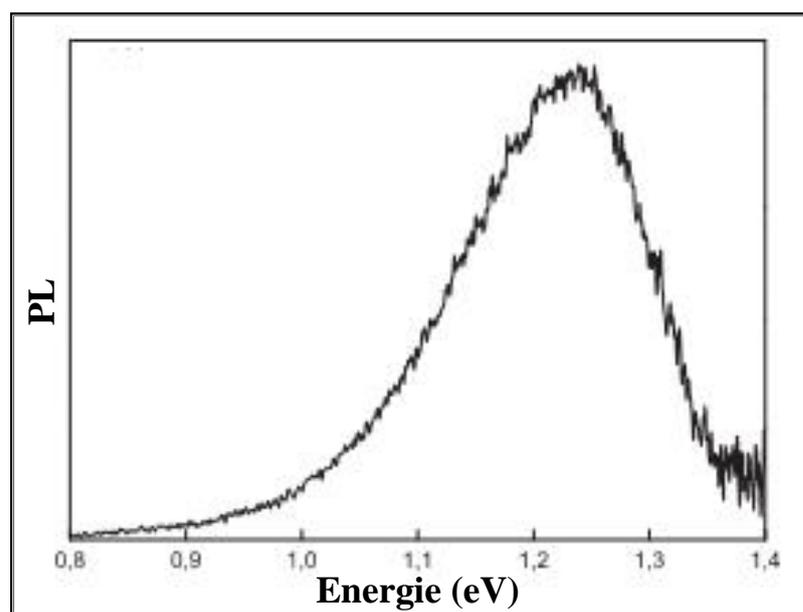
D'après la littérature, quelques travaux font état d'une variation du gap optique en fonction de l'épaisseur des couches minces de CZTS. Les mesures de l'énergie du gap de CZTS faites pour différentes épaisseurs montrent une diminution du gap lorsque l'épaisseur augmente. A.V. Moholkar et al [35], reportent des résultats qui montrent des valeurs élevées de l'énergie de gap pour des films très minces. Cette observation est probablement due à l'inhomogénéité et la déviation par rapport à la stœchiométrie durant la formation des couches; Quand l'épaisseur augmente, on observe des états de queue de bande, ce qui cause la diminution du gap.

#### II.5 : Photoluminescence

Les porteurs excités dans les semi-conducteurs retournent à leurs états initiaux après un temps donné (durée de vie) via un procédé connu par la recombinaison de porteur. Les porteurs se recombinent via le procédé de recombinaison radiative ; émission de lumière avec énergie égale à la différence entre les états initiaux et excités, émission de phonons, et la recombinaison non radiative à travers la dissipation d'une énergie thermique.

L'émission de la lumière due à la recombinaison radiative est connue comme la luminescence et en particulier, l'émission optique due à l'excitation optique est référée comme étant la photoluminescence.

La figure II.9 montre le spectre de Photoluminescence (PL) obtenu à partir d'un film préparé avec un temps de dépôt égal à 10 min et une température de 525 °C. On observe un large pic d'émission localisé à  $1.24 \pm 0.01$  eV d'une largeur à demi-hauteur de  $\sim 0.17$  eV. De plus, la figure montre aussi une asymétrie du pic avec l'augmentation de la température. Autrement dit, l'intensité de PL est de la forme exponentielle pour les faibles énergies d'une part. D'autre part, pour les hautes énergies la variation de PL devient plus escarpée. D'après la littérature [36–39], le même résultat a été trouvé pour les films CZTS déposés par d'autres méthodes, aussi bien que, dans les semi-conducteurs de type chalcopyrite [40–44].



*Figure II.9 : Spectre PL typique d'un film CZTS déposé à 52 °C pendant 10 min [44].*

## II.6 : Méthodes de préparations de films minces de CZTS

Les composés  $I_2-II-IV-VI_4$  en couches minces ont attiré l'attention des chercheurs, depuis qu'ils ont confirmé leurs potentialités dans les applications photovoltaïques. Ces films peuvent être élaborés par différentes méthodes. Néanmoins, la corrélation entre les paramètres de dépôt et les propriétés physiques des composés fait un obstacle devant le choix de la technique la plus prometteuse. Le principal facteur sur lequel se base ce choix est la possibilité d'obtenir des matériaux quaternaires en couches minces, de bonne qualité, à faible coût et réalisable sur une grande surface.

**II.6.1. : Techniques d'évaporation sous vide**

L'évaporation sous vide est l'une des plus importantes techniques utilisées pour la préparation des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$ . Le processus de chauffage peut être mené de différentes façons (effet Joule, induction, faisceau d'électrons, ablation laser,...). Le premier dispositif fonctionnel kesterite évaporé (0.66% l'efficacité de conversion de puissance) a été signalé par Katagiri et al [13], ils ont déposé des couches minces de CZTS par évaporation par laser sur des substrats en verre à différentes températures des substrats variant de 300 à 600 °C [45]. Les multicouches élémentaires des structures Cu/Sn/Zn (Zn sur le fond de la pile) ont été évaporés à une température de substrat de 150 °C et soumises à une sulfuration ultérieure à 500 °C dans un tube en verre Pyrex avec de l'azote à l'atmosphère  $\text{H}_2\text{S}$  5%. D'autres améliorations de l'évaporation séquentielle et réactive qui consiste à l'introduction de ZnS, par opposition à Zn, pour la couche métallique précurseur en bas, et l'augmentation de la température du substrat à 400 °C pendant le dépôt de la couche de précurseur, menant à l'efficacité de 2.62%. L'amélioration de la chambre de traitement thermique (chambre en acier inoxydable et d'une pompe turbo par rapport à un four à tube en verre de quartz avec une pompe rotative), remplacement de  $\text{CdSO}_4$  lors du dépôt de CdS avec  $\text{CdI}_2$ , et l'introduction de Na-dopage contrôlé en utilisant une couche  $\text{Na}_2\text{S}$  entre le Mo et la couche de précurseur ZnS, a donné un rendement sensiblement amélioré de 5.45% pour un appareil avec la surface active de 0,11  $\text{cm}^2$ .

Les couches préparées ont exhibé des propriétés électriques, structurales et optiques convenables (de type p, une structure chalcopyrite dominante et un coefficient d'absorption supérieur à  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) indiquant l'utilité de cette méthode dans la préparation des couches minces de type ternaire. En 2008 Katagiri et al [46], ont également obtenu des énergies de gap de 1.4 à 1.6 eV et des coefficients d'absorption de l'ordre de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  et une efficacité de conversion de plus de 6.7%, sur des couches minces de CZTS déposées par la même méthode.

**II.6.2 : Pulvérisation cathodique (Sputtering)**

La pulvérisation permet de contrôler la vitesse de croissance des dépôts et a permis d'obtenir des couches minces uniformes. Malgré sa faible vitesse de dépôt, c'est une technique prometteuse pour la production de couches minces de faibles surfaces et de bonne qualité.

Ito et Nakazawa [23], sont les premiers qui ont préparé des couches minces de CZTS par cette méthode.

Les couches de CZTS préparées par cette méthode ont présenté une résistivité qui varie avec les paramètres de dépôt tel que le potentiel appliqué au substrat, la vitesse de dépôt, la pression d'argon et la fréquence [23, 47, 48, 49].

### II.6.3 : Sélénisation ou sulfuration

Ce processus passe par deux étapes de préparation : la première étape consiste à évaporer les précurseurs par les différentes méthodes, dans la deuxième étape le dépôt est suivi d'un traitement thermique sous une atmosphère de sélénium (soufre).

Ces couches absorbantes CZTS ont été préparées dans le vide, ce qui entraîne des coûts élevés et des processus complexes. Plusieurs groupes de recherche ont préparé des couches absorbantes CZTS dans des conditions non-vides. Araki et al [50], ont préparés des couches absorbantes CZTS par sulfuration d'un précurseur par voie électrolytique.

### II.6.4 : Electrodeposition

L'électrodeposition consiste à déposer une couche sur un substrat conducteur, à partir d'un bain électrolytique contenant les éléments désirés. Le dépôt se fait électrolytiquement soit à courant imposé, soit à potentiel imposé. C'est une méthode peu coûteuse. La possibilité de contrôle de la composition de la solution font espérer que l'on pourra aboutir à la production de couches de bonne qualité. De plus, le dépôt se fait à basse température ce qui n'est pas le cas pour les techniques par voie sèche. Enfin, les matériaux précurseurs peuvent être purifiés par électrolyse et des couches uniformes et de grandes surfaces peuvent être obtenues [51].

L'électrodeposition est une approche intéressante pour les industriels car elle s'adapte bien aux applications à grande échelle et qui est bien établie dans l'industrie électronique (par exemple, la technologie d'interconnexion de cuivre en microélectronique). Les premiers travaux sur le dépôt électrolytique de CZTS formé par empilement électrolytique des couches Zn / Sn / Cu qui ont ensuite été sulfuré avec du soufre élémentaire dans un four à tube de quartz (550 °C, 2 h, sous atmosphère d'argon), ont conduit à une efficacité de conversion de puissance de 0.8% [14]. Les principales limites sur les performances du dispositif dans cette étude ont été données comme la haute résistance série de 10  $\Omega$  cm<sup>2</sup>. Les problèmes d'adhérence de la couche sur le substrat ont été résolus avec une fine couche de Pd sur la surface Mo, ce qui conduit à des dispositifs avec une efficacité de 0,98% [50].

### II.6.5 : Spray pyrolysis

Les premières tentatives pour préparer CZTS emploie est la technique de spray pyrolysis. En 1996, Nakayama et Ito [17], ont exploré l'effet des taux de métal à l'aide des

---

chlorures de métaux et de la thiourée en tant que sources de métaux et du soufre, respectivement. Les substrats ont été chauffés entre 280 et 360 °C pendant le dépôt. En utilisant l'eau comme solvant ; ils ont obtenu des couches très pauvres en soufre. Outre les méthodes de dépôt physique en phase vapeur pour le dépôt de films CZTS la méthode spray est une technique souple et à faible coût, qui est largement utilisée pour déposer le séléniure, de sulfure et d'oxyde de films semi-conducteurs. Nakayama et Ito [17], ont étudié l'effet de l'éthanol et la concentration de zinc dans la solution de départ sur les propriétés des films CZTS déposés par spray en utilisant N<sub>2</sub> comme gaz porteur. Récemment Kamoun et al [12], ont étudié l'effet de la température du substrat 563-723 K et la durée du dépôt (30, 60 min) sur la croissance des films CZTS.

### II.7 : Fabrication d'une cellule à base de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>:

Une cellule solaire est constituée d'un ensemble de couches minces semi-conductrices avec une épaisseur totale d'environ 5 μm (figure II.10). Le substrat de ce composant électronique est en verre ou en ITO. La première étape de fabrication d'une cellule photovoltaïque est le dépôt d'une couche de molybdène ou d'ITO de 1μm d'épaisseur, généralement par la technique d'évaporation thermique ou par pulvérisation cathodique. Cette couche constitue le contact ohmique arrière de la cellule ; elle assure l'adhésion entre la couche active de la cellule (la couche absorbante) et le substrat.

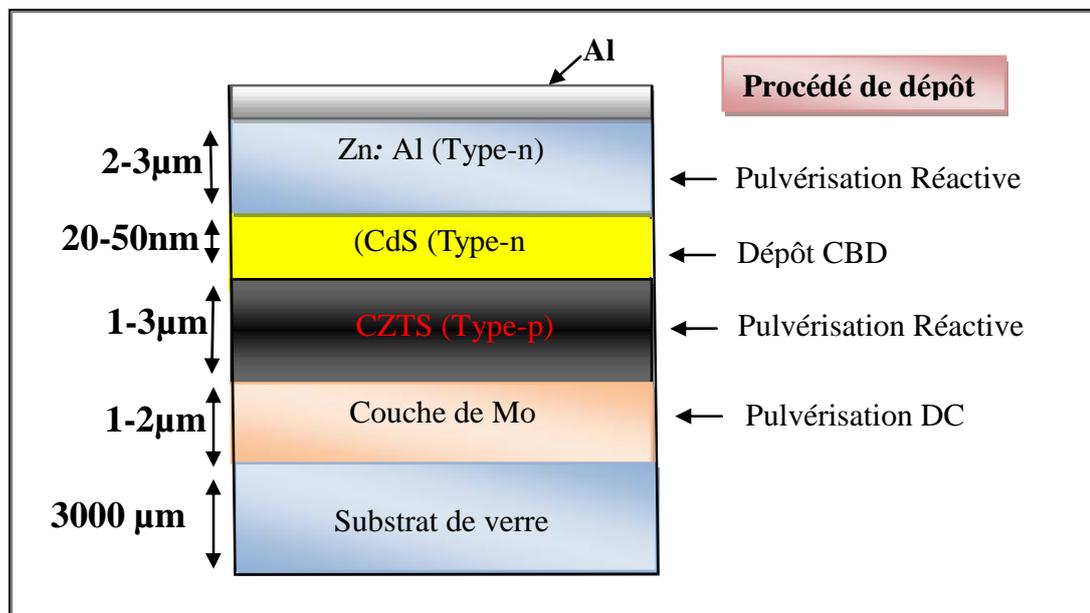


Figure II.10 : Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> [52].

La couche la plus importante dans la cellule photovoltaïque est la couche absorbante, en l'occurrence  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  dans notre cas, car elle est responsable de l'absorption des rayonnements solaires ainsi que la génération des porteurs de charges (les électrons et les trous).

Généralement il existe quatre couches principales dans une cellule solaire à couches minces (figure II.10) en plus du substrat.

- **Le substrat** : généralement en verre, mais on peut utiliser des substrats flexibles ou métalliques ;
- **Le contact inférieur** : c'est un contact ohmique, dans la plupart des cas c'est du Mo ou de l'ITO ;
- **La couche absorbante**: avec une conduction type p, souvent en  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , etc ;
- **La couche tampon** : avec une conduction de type n, souvent en CdS, ZnS, etc ;
- **Une couche d'oxyde transparent conducteur**: en ITO (Indium Tin Oxyde) ou ZnO dopé en Al.

### II.7.1 : La couche absorbante

Une couche absorbante doit être constituée d'un matériau à grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible, il est donc préférable que celui-ci ait une bande interdite directe, dont la valeur soit de l'ordre de 1.4-1.6 eV. Sa conductivité doit être de type p, et de l'ordre de  $1-10^{-2} (\text{cm})^{-1}$  [46].

### II.7.2 : La couche tampon

La couche tampon est une couche située entre la couche absorbante et la couche d'oxyde transparent conducteur (TCO). Si un contact couche absorbante/TCO est directement réalisé, une jonction photovoltaïque peut exister, mais son rendement sera limité par :

- ✓ L'inadaptation des bandes interdites ;
- ✓ Les courants de fuite dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains.

De ce fait, il est préférable d'introduire une fine couche, dite couche tampon, entre ces deux composés afin d'optimiser les performances de la cellule. Cette couche doit avoir les propriétés suivantes :

- Une bande interdite intermédiaire permettant une transition souple entre celle du semi-conducteur et celle du TCO, soit une valeur comprise entre 2.4 et 3.2 eV ;
- Une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante qui est, elle, de type p; de plus, afin d'éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante, soit de l'ordre de  $10^{-3} \text{ (cm)}^{-1}$  ;
- Morphologiquement elle doit être très homogène pour éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains.

### II.7.3 : La couche d'oxyde transparent conducteur (TCO)

Cette couche doit être simultanément transparente et conductrice. Dans le domaine du spectre solaire, la transmission des couches doit être supérieure à 80%. La conductivité de ces mêmes couches doit être supérieure à  $10^3 \text{ (}\Omega \text{ cm)}^{-1}$ . De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , de leur alliage ITO et de  $\text{ZnO}$ . Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite, tandis que leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches et d'un éventuel dopage. On dépose généralement une première couche non dopée de  $\text{ZnO}$ , puis une couche dopée de  $\text{ZnO:Al}$  ou d'ITO. En effet, la couche de  $\text{ZnO}$  intrinsèque, donc non-conductrice, évite toute fuite de courant entre la couche absorbante et le contact supérieur. Il a été montré que cette couche pouvait être évitée si l'on déposait une couche tampon ( $\text{CdS}$  par exemple) plus épaisse [53].

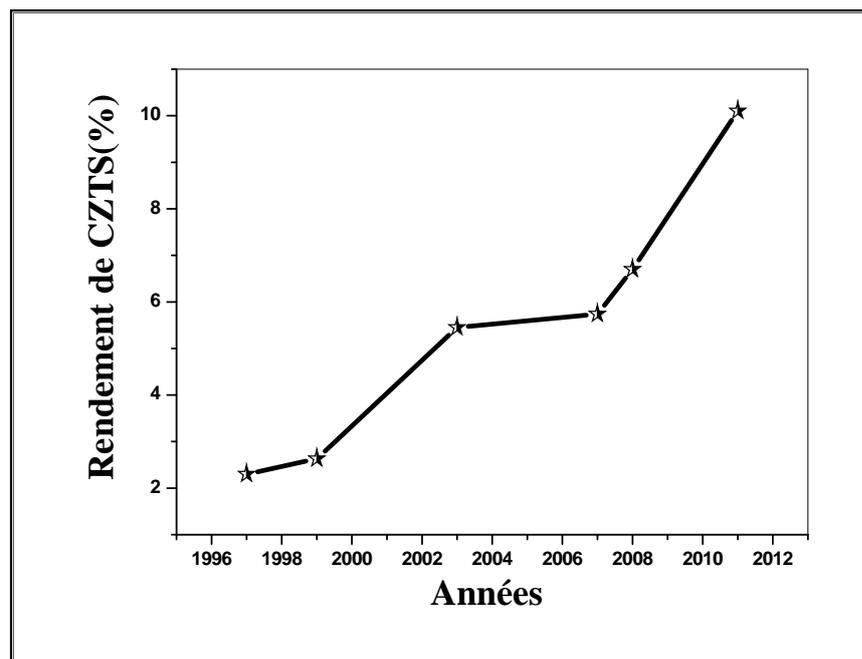
### II.8 : Performances d'une cellule solaire à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

En 1988, Ito et Nakazawa ont signalé, pour la première fois, l'effet photovoltaïque dans l'hétérojonction qui se compose de cadmium-étain-oxyde de film conducteur transparent et CZTS film mince sur un substrat en acier inoxydable [23]. En 1997, Friedlmeier et al [54], ont fabriqués des films minces CZTS par évaporation thermique. Pour l'hétérojonction de ce film et le  $\text{CdS/ZnO}$  couche fenêtre optique, ils ont signalé que la plus haute efficacité de conversion est de 2.3%. Katagiri et al [13], ont fabriqués des cellules solaires à base de la structure d' $\text{Al/ZnO: Al/CdS/CZTS/Mo/verre}$ . Les couches CZTS ont été préparées par sulfuration, les précurseurs déposés par évaporation par faisceau d'électrons ou pulvérisation RF magnétron. Ces cellules solaires ont des rendements de 1.08%, 3.93% et 6.77% pour les compositions chimiques respective CZTS

de  $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.99$  et  $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.01$ ,  $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.73$  et  $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.70$ , et  $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.87$  et  $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.15$ . Ainsi, des rendements plus élevés ont été obtenus avec des proportions pauvres en Cu mais riches en Zn.

En 1999, l'équipe de Katagiri [13], a rapporté une amélioration du rendement de conversion jusqu'à 2.63%. En 2003, Seol et al [47], ont préparé par pulvérisation magnétron RF des films minces CZTS et ils ont réalisé des cellules avec une efficacité de conversion de 5.45%. En 2007 la valeur atteinte par F. Di. Benedett et al [55], est de 5.74 %, puis en 2008 augmentée par [46] jusqu'à 6.7%. Dernièrement, le résultat annoncé en 2010 par IBM [56] est de 10.1%.

La figure II.11 représente l'évolution du rendement de conversion de CZTS en fonction du temps. On observe une faible augmentation du rendement en fonction des années jusqu'à 2008, au-delà on remarque une grande croissance du rendement.



*Figure II.11 : Evolution du rendement de conversion des cellules solaire de CZTS en fonction des années.*

*Références bibliographiques du chapitre II*

- [1] H.Wanga, J.Bell, “Thin film solar cells based on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorber”, Faculty of Built Environment and Engineering, Queensland University of Technology, Brisbane QLD 4001, Australia, (2011).
- [2] W. Thumm D. Freitag, L. Ballhorn, A. Behecti, K. Fischer, “Structural configuration and toxicity of chlorinated alkanes”, Proc. World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion–1,Hawaii, pp. 262, (1994).
- [3] G. Kühn and H. Neumann, Z. Chem. 27, pp. 197, (1987).
- [4] D. S. Su and S. H. Wei, “Kesterites and Chalcopyrite: A Comparison of Close Cousins”, Appl. Phys. Lett. 74, pp. 2483–2485, (1999).
- [5] J.E. Jaffe and Zunger, “Theory of the band-gap anomaly in  $\text{ABC}_2$  chalcopyrite semiconductors”, Phys. Rev., B 29, pp. 1882–1906, (1984).
- [6] R. Magri, S. H. Wei, and A. Zunger, Phys. Rev. B 42, 11388, (1990).
- [7] W. Schäfer and R. Nitsche, “Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4(\text{Se}_4)$ ”, Mater. Res. Bull. 9, pp. 645–654, (1974).
- [8] J. Krustok, R. Josepson, M. Danilson, D. Meissner, Temperature dependence of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SexS}_{1-x})_4$  monograin solarcells, Sol. Energy 84, pp. 379–383, (2010)..
- [9] S.R. Hall, J.T. Szymanski and J.M. Stewart, "Kesterite,  $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$  and stannite,  $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$  structural similar but distinct minerals", Can. Miner. 16, pp. 131–137, (1978).
- [10] H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui and T. Takizawa, “Thermal analysis and synthesis from the metals of Cu-based quaternary compounds  $\text{Cu-III-IV-VI}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ ”, J. Cryst. Growth 208, pp. 416–422, (2000).
- [11] S.R. Hall, J.T. Szymanski and J.M. Stewart, “Kesterite,  $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$  and stannite,  $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$  structural similar but distinct minerals”, Can. Miner. 16, pp. 131–137, (1978).
- [12] N. Kamoun, H. Bouzouita and B. Rezig, “Fabrication and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by spray pyrolysis technique”, Thin Solid Films 515, pp. 5949-5952, (2007).

- [13] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani and S. Miyajima, Technical Digest of the 11<sup>th</sup> International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Sapporo, pp. 647, (1999).
- [14] J.J. Scragg, P.J. Dale and L.M. Peter, “Towards sustainable materials for solar energy conversion: preparation and photoelectrochemical characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, *Electrochemistry Communications* 10, pp. 639–642, (2008).
- [15] K. Sekiguchi, K. Tanaka, K. Moriya, and H. Uchiki, “Epitaxial growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by pulsed laser deposition”, *Phys. Status Solidi C3*, pp. 315–319, (2006).
- [16] J. Zhang, L. Shao, Y. Fu and E. Xie, “ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by sulfurization of ion beam sputtered precursor and their electrical and optical properties”, *Rare Met. Eng.* 25, pp. 315–319, (2006).
- [17] N. Nakayama and K. Ito, “Sprayed films of stannite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, *Appl. Surf. Sci.* 92, pp.171–175, (1996).
- [18] S. Schorr, H. J. Hoebler and M. Tovar, “A neutron diffraction study of the stannite–kesterite solid solution series”, *Eur. J. Miner.* 19, pp. 65–73, (2007).
- [19] F.D. Dhlamini, Mèmoire de Magister, Université de Rand Afrikaans, (2003).
- [20] T. Maeda, S. Nakamura and T. Wada, “Phase stability and electronic structure of In-free photovoltaic semiconductors,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  by first-principles calculation”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1165, 1165-M04-03, (2009).
- [21] K. Biswas, S. Lany and A. Zunger, “The electronic consequences of multivalent elements in inorganic absorbers: multivalency of Sn in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, *Appl. Phys. Lett.* 96, 201-902, (2010).
- [22] T. Tanaka, T. Nagatomo, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, A. Wakahara, A. Yoshida and H. Ogawa, “Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by hybrid sputtering”, *J. Phys. Chem. Solids* 66 , pp. 1978–1981, (2005).
- [23] K. Ito et T. Nakazawa, “Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films”. *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, pp. 2094-2097, (1988).
- [24] G.S. Babu, Y.B. Kumar, P.U. Bhaskar and V.S. Raja, “Growth and characterization of co-evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films for photovoltaic applications”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, pp. 7, (2008).
- [25] Tooru Tanaka , Akihiro Yoshida , Daisuke Saiki, Katsuhiko Saito , Qixin Guo , “Influence of composition ratio on properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films fabricated by co-evaporation”, *Thin Solid Films* 518, S29–S33,(2010).

- [26] Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo, Satoru Yamada, Tsuyoshi Kamimura, Win Shwe Maw, Tatsuo Fukano, Tadashi Ito, Tomoyoshi Motohiro, Appl. Phys. Express 041,201,(2008).
- [27] T. Todorov , M. Kita, J. Carda, P. Escribano ",Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films deposited by a soft-chemistry method",Thin Solid Films 517, 2541–2544,(2009).
- [28] S.M. Firoz Hasan, M.A. Subhan, Kh.M. Mannan, “The optical and electrical properties of copper indium di-selenide thin films”, Optical Materials 14, p. 329–336, (2000).
- [29] K. Tanaka, N. Moritake and H. Uchiki, “Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by sulfurizing sol–gel deposited precursors”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 91, pp. 1199-1201, (2007).
- [30] H. Neumann, Solar Cells. 163, 17, (1986).
- [31] R. Echverria, M.Nieves and G. Marcano, Phys. Stat. Sol. (b) 220, 285, (2000).
- [32] S. M. Pawar, B. S. Pawar, A. V. Moholkar, D. S. ChoiJ. H.Yunc, J. H. Moona , S.S. Kolekar, J. H. Kima, “Single step electrosynthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin films for solar cell application”, Electrochimica Acta, S0013-4686, (2010).
- [33] Kunihiko Tanaka, Yuki Fukui, Noriko Moritake, Hisao Uchiki, “Chemical composition dependence of morphological and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films deposited by sol–gel sulfurization and Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cell efficiency”, Solar Energy Materials & Solar Cells 95 838, 842, (2011).
- [34] Suresh Babu G, Kishore Kumar, Y.B, Uday Bhaskar P, Sundara Raja Vanjari , “Effect of Cu/(Zn+Sn) ratio on the properties of co-evaporated Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> thin films”, Solar Energy Materials & Solar Cells 94, (2010), 221–226.
- [35] A.V. Moholkara , S.S. Shindea, A.R. Babara, Kyu-Ung Simb, Hyun Kee Leeb, K.Y. Rajpurea, P.S. Patil, C.H. Bhosalea, J.H. Kimb, “Synthesis and characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films grown by PLD: Solar cells”, Journal of Alloys and Compounds 509m 7439–7446, (2011).
- [36] K. Tanaka, Y.Miyamoto, H. Uchiki, K. Nakazawa, H. Araki, Phys. Status Solidi A 203,2891,(2006).
- [37] M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok, E.Mellikov, Phys. Status Solidi A 205, 167,(2008).
- [38] Y. Miyamoto, K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, H. Uchiki, Jpn. J. Appl. Phys. 47,596,(2008).
- [39] K. Hönes, E. Zscherpel, J. Scragg, S. Siebentritt, Phys. B 404, 4949,(2009).

- [40] I. Dirnstorfer, Mt.Wagner, D.M. Hofmann, M.D. Lampert, F. Karg, B.K.Meyer, *Phys.Status Solidi A* 168, 163, (1998).
- [41] A. Jagomägi, J. Krustok, J. Raudoja, M. Grossberg, M. Danilson, M. Yakushev, *Phys. B* 337, 369, (2003).
- [42] M. Grossberg, J. Krustok, A. Jagomägi, M. Leon, E. Arushanov, A. Nateprov, I. Bodnar, *Thin Solid Films* 515, 6204, (2007).
- [43] J. Krustok, J. Raudoja, M. Yakushev, R.D. Pilkington, H. Collan, *Phys. Status Solidi A* 173, 483, (1999).
- [44] A. Bauknecht, S. Siebentritt, J. Albert, M.Ch. Lux-Steiner, *J. Appl. Phys.* 89 4391, (2001).
- [45] S. Ahn, S. Jung, J. Gwak, A. Cho, K. Shin, K. Yoon, D. Park, H. Cheong and J.H. Yun, “Determination of band gap energy ( $E_g$ ) of  $Cu_2ZnSnSe_4$  thin films: on the discrepancies of reported band gap values”, *Appl. Phys. Lett.* 97 021905, (2010).
- [46] H. Katagiri, K. Jimbom, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi, “Development of CZTS-based thin film solar cells, Nagaoka National College of Technology”, 888 Nishikatai, Nagaoka, Niigata 940-8532, Japan, pp.2455–2460, (2008).
- [47] J. S. Seol, S. Y. Lee, J. C. Lee, H. D. Nam, K. H. Kim, “Electrical and optical properties of  $Cu_2ZnSnS_4$  thin films prepared by RF magnetron sputtering process”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 75, pp. 155–162, (2003).
- [48] H. Yoo and J.H. Kim, “Growth of  $Cu_2ZnSnS_4$  thin films using sulfurization of stacked metallic films”, *Thin Solid Films* 518, pp. 6567–6572, (2010).
- [49] H. Yoo and J.H. Kim, “Comparative study of  $Cu_2ZnSnS_4$  film growth”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95, pp. 239–244, (2011).
- [50] H. Araki, Y. Kubo, A. Mikaduki, K. Jimbo, W.S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi and A. Takeuchi, “Preparation of  $Cu_2ZnSnS_4$  thin films by sulfurizing electroplated precursors”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, pp. 996–999, (2009).
- [51] P. Boulanger, D. Desmettre, “Les trois voies de l’énergie solaire”, *L’énergie Solaire, CLEFS CEA, N°44*, pp.25-37, (2001).
- [52] Vardaan Chawla, Jefferey S. King, Evan Runnerstrom, Stacey F. Bent, Bruce M. Clemens, “Investigation of inexpensive, abundant materials for Thin Film Solar Cell applications”, global climate & energy project; Leland Stanford Junior University-USA.

- [53] Science Université de Nantes. [En ligne]. [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur : <http://www.sciences.univ-nantes.fr/physique/recherche/lamp/fr/photop/part3.pdf>
- [54] Th. M. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich and H. W. Schock, “Heterojunctions based on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films”, in: Proceedings of the 14<sup>th</sup> European Conference of Photovoltaic Science and Engineering and Exhibition, Bedford, p.1242-1245, (1997).
- [55] F. Di. Benedetto, G. P. Bernardini, D. Borrini, W. Lottermoser, G. Tippelt, G. Amthauer, “ $^{57}\text{Fe}$  and  $^{119}\text{Sn}$  Moessbauer study on stannite ( $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ )–kesterite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) solid solution”, *Phys. Chem. Miner.*31,pp. 683–690, (2005).
- [56] [http://www.semiconductor-today.com/news\\_items/2010/OCT/SOLARFRONTIER\\_191010.htm](http://www.semiconductor-today.com/news_items/2010/OCT/SOLARFRONTIER_191010.htm).

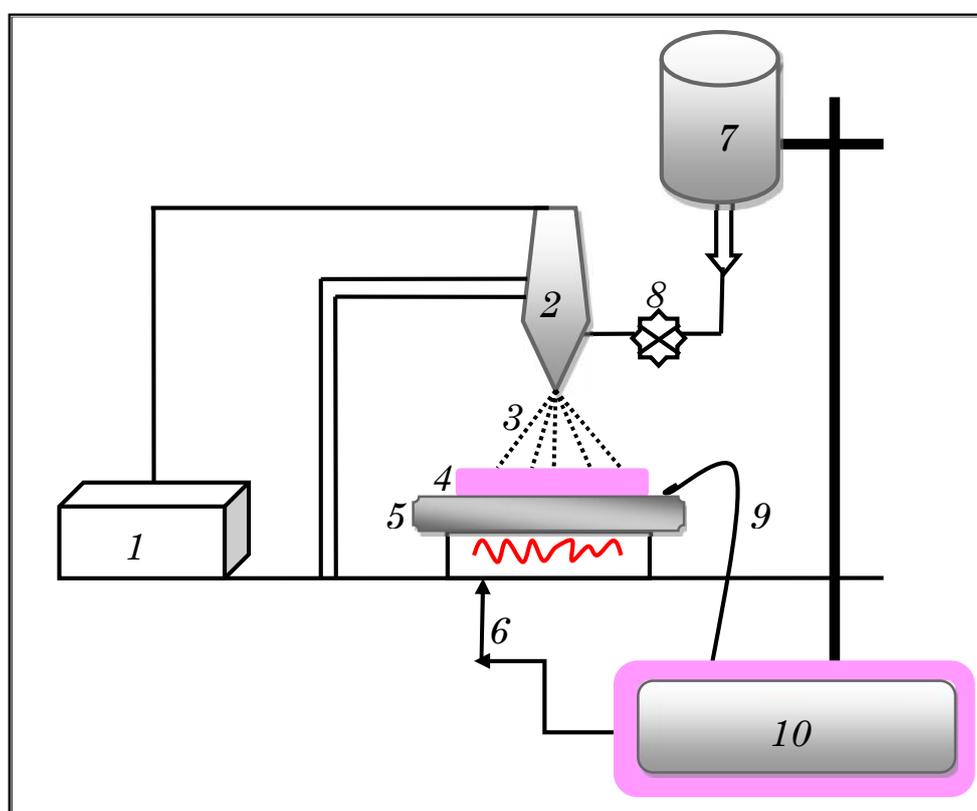
*Chapitre III*

*Techniques d'élaboration et  
caractérisation des couches  
minces de CZTS*

La première partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour la fabrication des couches minces du CZTS. Tandis que la seconde partie aborde les techniques de caractérisation utilisées pour les différentes propriétés des couches minces du CZTS.

### III.1 : Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université Mentouri de Constantine. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films minces, relativement homogènes, d'un matériau choisi tels que ZnO. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure III.1.



*Figure III.1 : Le dispositif complet du technique spray ultrasonique.*

*Désignation :*

| <i>N°</i> | <i>Désignation</i>                  |
|-----------|-------------------------------------|
| <i>1</i>  | <i>Générateur ultrason de 40KHz</i> |
| <i>2</i>  | <i>Atomiseur</i>                    |
| <i>3</i>  | <i>Jet de gouttelettes</i>          |
| <i>4</i>  | <i>Substrat</i>                     |
| <i>5</i>  | <i>Port substrat</i>                |
| <i>6</i>  | <i>Résistance</i>                   |

|    |                                  |
|----|----------------------------------|
| 7  | <i>Flacon porte solution</i>     |
| 8  | <i>Contrôleur de débit</i>       |
| 9  | <i>Thermocouple</i>              |
| 10 | <i>Régulateur de température</i> |

### III.1.1 : Elément du montage

Les principaux éléments du montage sont :

- **Un porte substrat** : C'est un plateau de diamètre 250 cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un thermocouple de type K (chromel-allume).
- **Un flacon porte solution** : alimente un atomiseur à faible débit.
- **Un générateur ultrason à fréquence de 40 KHZ** : qui permet de transformer la solution au niveau de l'atomiseur en jet de gouttelettes très fines de 40  $\mu\text{m}$  et placé en position inférieure du cylindre dans un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

Dans notre travail, nous avons utilisé cinq types de solution source : L'Acétate de Zinc ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et le Chlorure de Zinc ( $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Le Chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), le Chlorure de Cuivre ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Thiourée  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ .

### III.2 : Préparation des substrats

#### III.2.1 : Choix du substrat de dépôt

Les diverses couches de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  étudiées sont déposées sur deux types de substrats différents. Le choix du substrat dépend de la caractérisation à effectuer sur la couche. Les substrats en verre sont utilisés pour l'étude des propriétés structurales et optiques, tandis que celles en silicium monocristallin pour l'étude les propriétés optiques.

#### a) Substrats en verre

Les substrats sont des lames de verre de surface carrée  $1.5 \times 2 \text{ cm}^2$  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 (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt jusqu'à la température ambiante ( $\sim 25^\circ \text{C}$ ) 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) Substrats en silicium monocristallin**

Ces substrats (Si) sont bien adaptés à la caractérisation optique dans le domaine de l'infrarouge, où une résistivité élevée et une épaisseur relativement importante sont indispensables pour éviter, respectivement, l'absorption due aux porteurs libres et les effets d'interférence. Dans notre étude nous avons choisi ces substrats pour la détermination de l'indice de réfraction par ellipsométrie et la photoluminescence.

#### **III.2.2 : Nettoyage des substrats**

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

Pour effectuer une étude opto-électrique des couches minces des CZTS, nous avons utilisé des substrats en verre et en silicium monocristallin dans le but d'obtenir un dépôt de couches minces CZTS propres ; pour ce faire, il est indispensable de passer par le procédé de nettoyage des substrats car les caractéristiques électriques sont très sensibles aux techniques de préparation de la surface.

Le procédé de nettoyage de la surface des substrats est comme suit :

- Dégraissage dans un bain de trichloréthylène pendant 5 min ;
- Rinçage à l'eau distillée pendant 15 min ;
- Nettoyage par ultrasons pendant 10 minutes dans un bécher rempli de méthanol pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat ;
- Séchage à l'aide d'un séchoir.

Les substrats réactifs à l'air "cas de silicium" sont préalablement décapés par voie chimique dans un bain d'acide fluorhydrique, afin d'éliminer la couche d'oxyde ainsi produite. Cette opération est réalisée juste avant le dépôt afin d'éviter la formation d'oxyde durant le stockage du substrat.

#### **III.2.3 : Condition expérimentales**

Notre étude a porté sur la déposition des couches minces CZTS par le technique spray ultrasonique en se basant sur la combinaison chimique de quatre matériaux abondants.

Dans la première partie de notre travail nous avons élaboré deux séries distinctes de couches minces CZTS. La première série est obtenue à partir de l'acétate de zinc comme source de zinc, tandis que pour la seconde, c'est le chlorure de zinc qui est utilisé comme précurseur. Ceci nous a permis d'étudier l'effet de la source de Zinc sur les propriétés du matériau. Par la suite nous avons étudié aussi l'influence de la température du substrat (280 °C – 360 °C) et le temps de dépôt (voir le tableau III .1).

| <i>Précurseurs</i>    | <i>Chlorure de cuivre (CuCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O)</i> | <i>Acétate de Zinc ou chlorure de zinc (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Zn, 2H<sub>2</sub>O), (ZnCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O)</i> | <i>Chlorure d'étain (SnCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O)</i> | <i>Thiourée CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub></i> |
|-----------------------|---|--|---|--|
| <i>Concentrations</i> | <i>0.010 M</i>  | <i>0.005 M</i>   | <i>0.005 M</i>  | <i>0.040 M</i>                                 |

**Tableau III.1 :** *Composition chimique et les molarités utilisées pour l'élaboration des couches de CZTS.*

Après l'élaboration des deux séries, nous avons étudié l'effet de quelques paramètres expérimentaux sur les propriétés fondamentales des couches déposées. Dans ce qui suit, nous allons rappeler brièvement le principe des équipements utilisés pour les caractérisations structurale, morphologique, optique et électrique des échantillons ; à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrophotométrie UV-visible et les mesures de la conductivité électrique

#### **III.2.4 : Procédure de dépôt**

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et présente en plusieurs étapes :

On place le porte substrat au dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température, le porte substrat est chauffé progressivement à partir de la température ambiante jusqu'à la température choisi pour le dépôt pour éviter le choc thermique des substrats. Lorsque le chauffage est réalisée, on fixe le débit de la solution, l'amplitude du signal ultrason et le type de pulsation, des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé. Ce qui permet l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant le film. A la fin du dépôt, on laisse les substrats refroidir au dessus du port substrat jusqu'à la température ambiante, ensuite on récupère les échantillons.

### **III.3 : Technique de caractérisation**

#### *Partie A- Caractérisation optique*

Les méthodes optiques permettent de caractériser un grand nombre de paramètres. Elles présentent l'avantage sur les méthodes électriques, d'être non destructives et de ne pas exiger la réalisation, toujours délicate, de contacts ohmiques. Elles exigent seulement un substrat transparent dans la gamme de longueur d'onde à explorer. On peut distinguer deux types de méthodes optiques :

- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsométriques. Ces mesures spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction ;
- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo et la photo-luminescence.

#### **III.3.1 : Spectroscopie UV-Visible**

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure III.2, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'infrarouge et dont la gamme spectrale (300-1500 nm). En exploitant ces courbes, il est possible d'estimer l'épaisseur du film. Et de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [1,2].

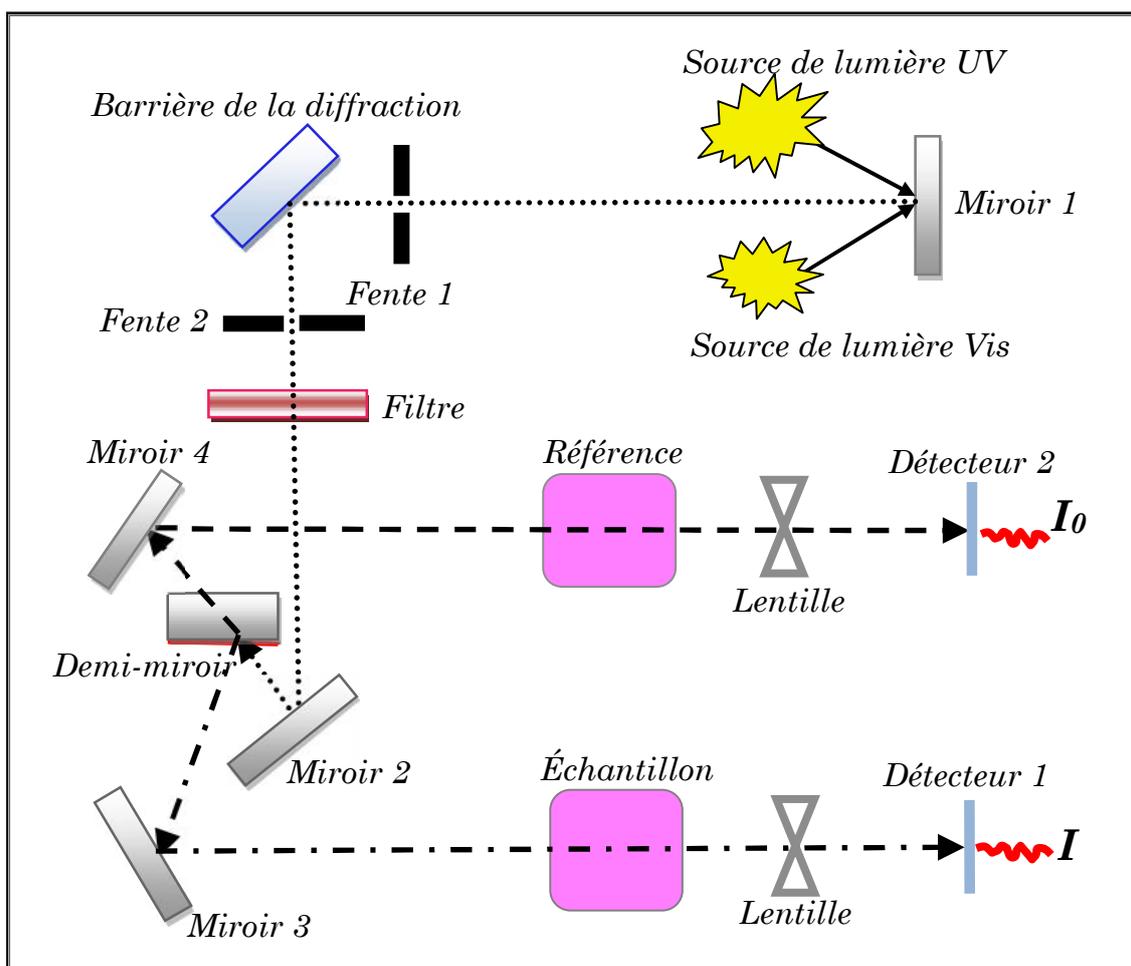


Figure III.2 : Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

### III.3.2 : Les spectres de transmittance

Le coefficient de transmittance, ou transmittance  $T$ , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [3].

Pour avoir les courbes de transmittance, nos couches de CZTS, ont été déposées sur les substrats en verre. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé pour la trace des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident.

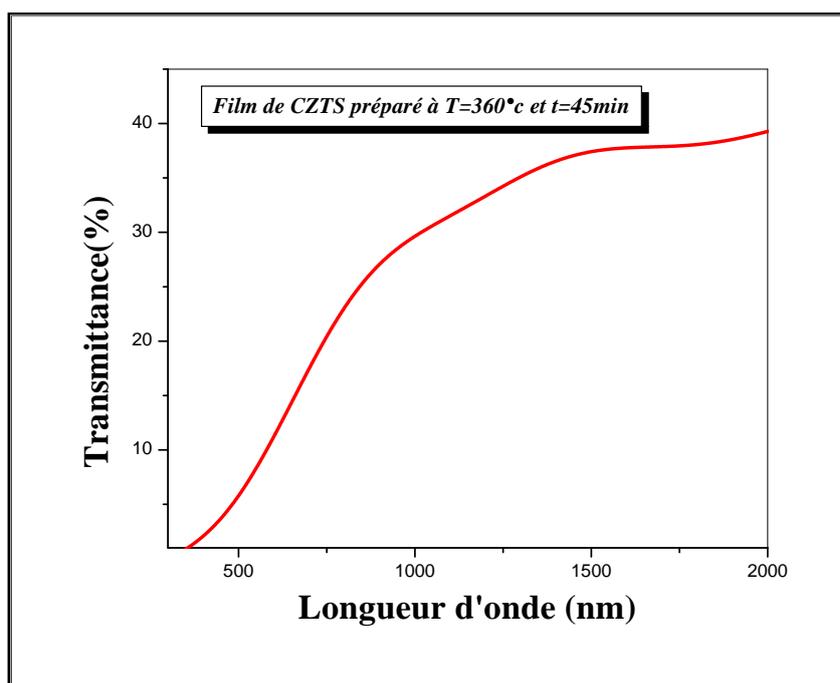


Figure III.3 : Spectre typique de transmittance d'une couche mince de CZTS déposée par spray ultrasonique.

Un exemple de ces spectres est représenté sur la figure III.3, où nous distinguons deux domaines :

- Un domaine vers de grandes longueurs d'onde, où la transmittance présente une série de frange d'interférences dues aux réflexions multiple dans la couche de CZTS. Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction ;
- Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.

### III.3.3 : Détermination du coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  et le coefficient d'extinction  $k$  du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer [4] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (III.1)$$

Si on exprime la transmittance T, en (%), les coefficients d'absorption et d'extinction sont donnés par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \text{ et } k = \frac{\alpha}{4f} \quad (III.2)$$

Où  $d$  est l'épaisseur du revêtement et  $T$  la transmittance.

Il faut noter que ce calcul sous-entend que  $(1-T)$  est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais est réfléchi. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer pour des épaisseurs de couche très différentes.

### III.3.4 : Détermination de la largeur de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du CZTS, s'exprime en fonction du gap ( $E_g$ ) selon l'équation suivante [5,6]:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{(III.3)}$$

Où  $A$  est une constante et  $E_g$  définit le seuil d'absorption optique. La représentation graphique de  $(\alpha h\nu)$  en fonction de l'énergie (figure III.4), représente une partie linéaire, dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique  $E_g$ .

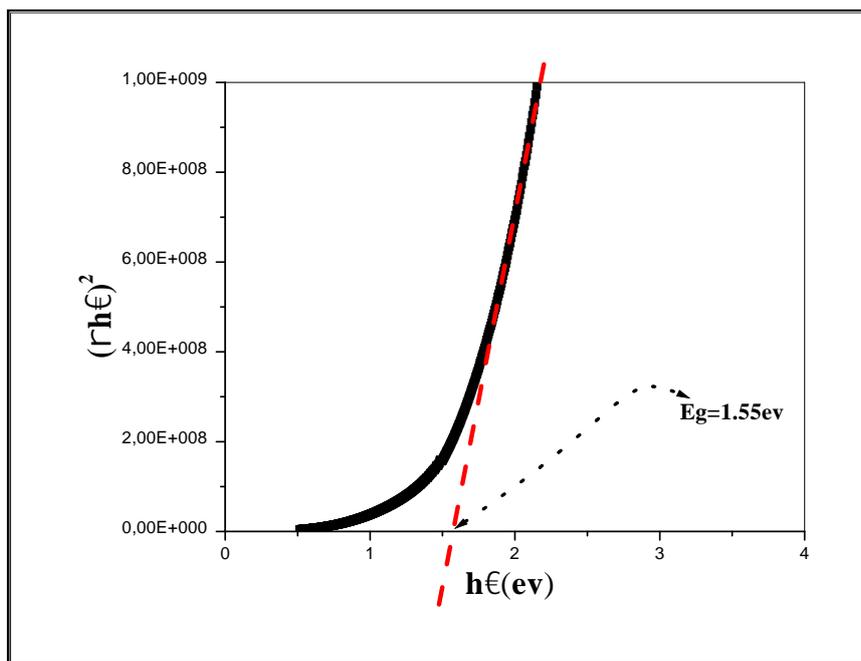


Figure III.4 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  pour une couche mince de CZTS.

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [7]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_0}\right) \quad \text{(III.4)}$$

En traçant  $\ln r$  en fonction de  $h$  (figure III.5), on peut accéder à la détermination de la valeur de  $E_{00}$  :

$$\ln r = \ln r_0 + \frac{h}{E_{00}} \quad \text{(III.5)}$$

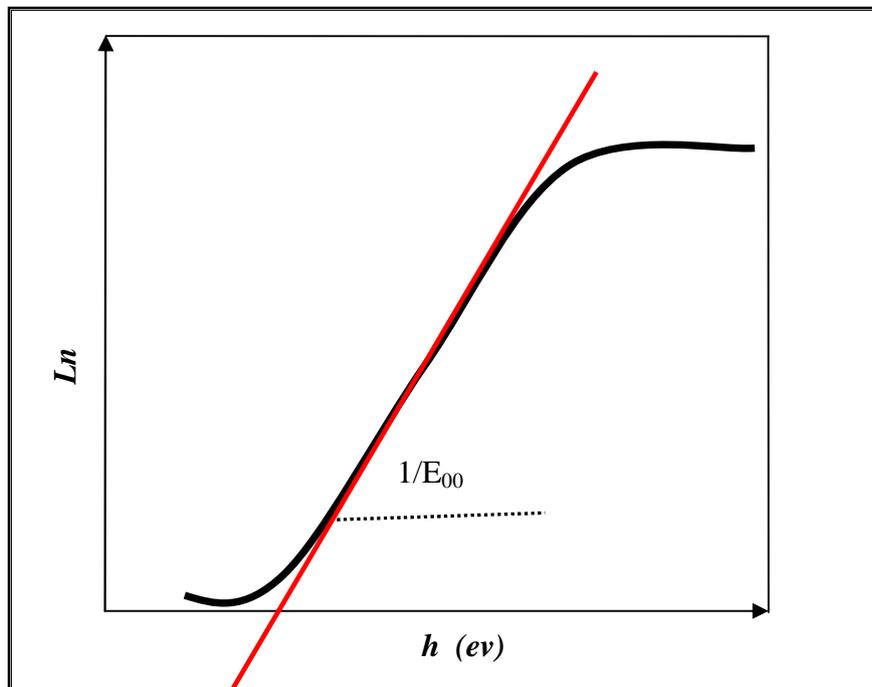


Figure III.5 : Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation  $\ln r$  en fonction  $h$  pour une couche mince de CZTS.

### III.3.5 : Mesure de l'épaisseur par profilométrie

L'épaisseur des couches dépend généralement des paramètres de l'expérience. Dans notre travail, la mesure de l'épaisseur se fait en utilisant un profilomètre "DECTAK3", le principe de fonctionnement de cet appareil est le suivant:

Un stylet à pointe diamantée très sensible balaie la surface de l'échantillon, les irrégularités de la surface du dépôt analysé se traduisent directement par une variation dans la position vertical de ce stylet qui est alors transformée en tension électrique grâce à un transformateur différentiel. Un convertisseur analytique numérique, permettant de stocker les résultats dans la mémoire de l'appareil et assurer le lien avec le logiciel. On obtient alors sur l'écran la variation verticale de la position du stylet en fonction de la distance qu'il a parcourue sur l'échantillon (la marche entre la zone du substrat recouverte (dépôt) et l'autre zone non couverte-figure III.6).

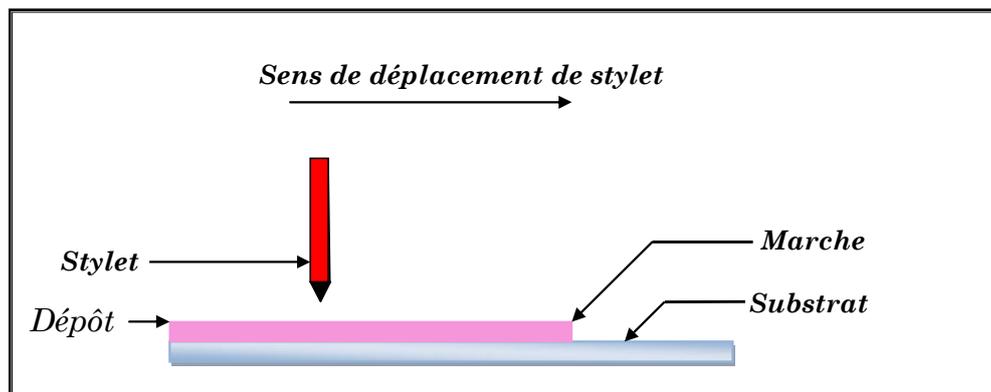


Figure III.6 : Principe de mesure de l'épaisseur par un profilomètre.

### III.3.6 : Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une technique qui permet de caractériser les centres optiquement actifs dans un matériau (les mesures ont été réalisées à l'université de Nancy-france).

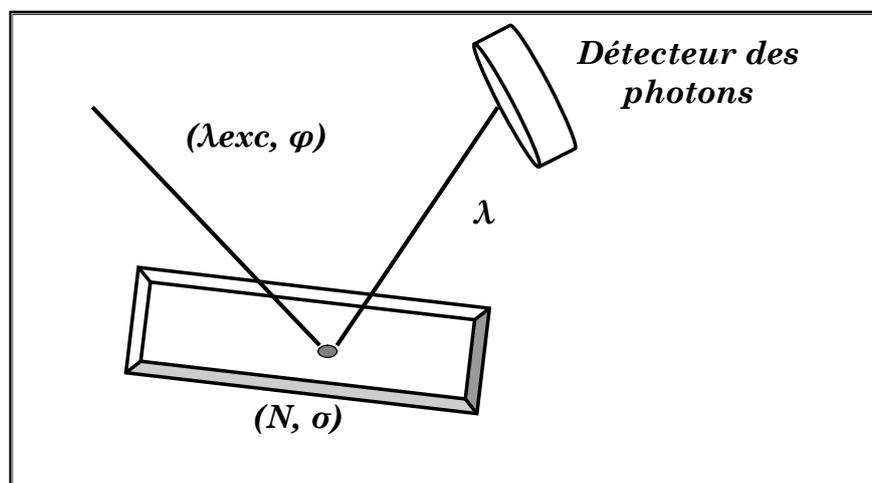


Figure III.7 : Schéma général du fonctionnement de la spectroscopie de photoluminescence.

Un film mince, caractérisé par une densité  $N$  de centres optiquement actifs et une section efficace d'absorption  $\sigma$ , est excité avec un flux de photons  $\varphi$  de longueur d'onde  $\lambda_{exc}$ . Ces centres optiquement actifs vont être excités puis vont se désexciter avec un temps caractéristique  $\tau$  en émettant des photons avec une longueur d'onde  $\lambda$ . L'intensité de la lumière émise par l'échantillon est alors collectée grâce à un système de détection de photons.

En PL continue, on mesure l'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde des photons émis.

### **III.3.6.1 : Dispositif expérimental**

- Le dispositif permet de faire de la PL continue dans le visible et dans le domaine du proche et moyen infrarouge (500 nm – 1650 nm). Il est aussi équipé d'un laser pulsé qui permet de faire de la PL résolue en temps et d'un laser OPO pour effectuer des mesures d'excitation de luminescence ;
- En PL continue, on utilise un laser à gaz He-Cd de longueur d'onde 325 nm d'une puissance moyenne de 30 mW ou un laser à 488 nm d'une puissance moyenne de 60 mW. Nous avons également des sources laser continues à 632 nm et 980 nm. Des filtres neutres de différentes densités optiques sont utilisés afin de faire varier la puissance du laser ;
- Un monochromateur possédant différents réseaux permet de séparer les longueurs d'onde émises par l'échantillon ;
- Le détecteur utilisé est un photomultiplicateur (PM) à photocathode InP/InGaAs. Il est refroidi à 190 K par de l'azote liquide dans le but d'améliorer le rapport signal/bruit ;

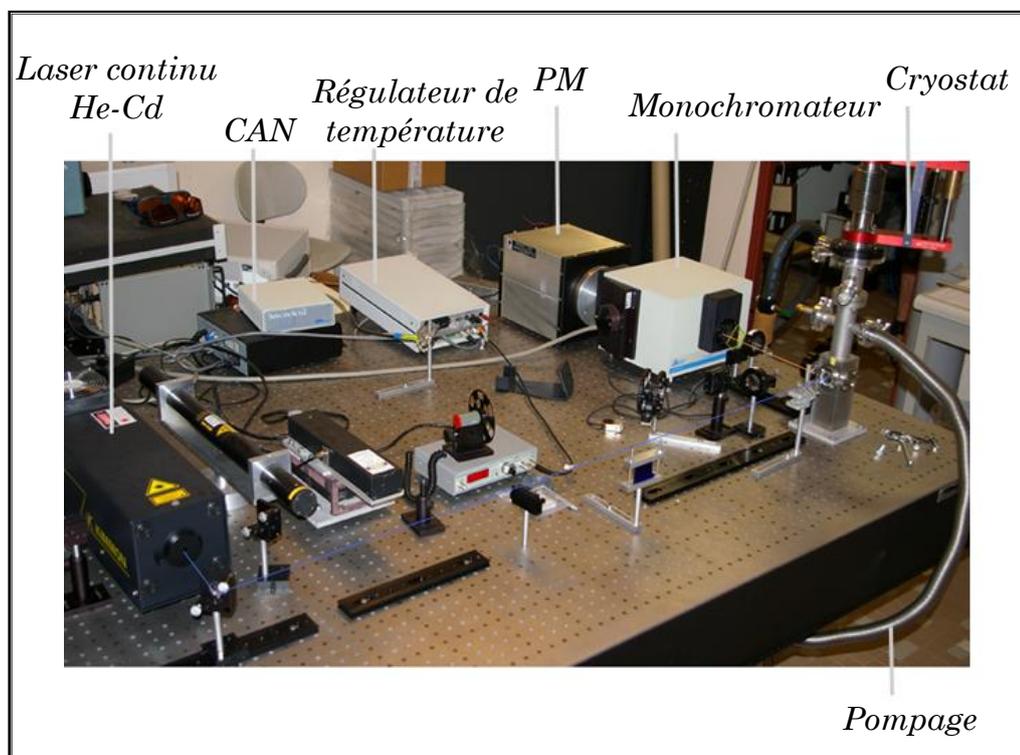


Figure III.8 : Dispositif expérimental permettant de faire des mesures de PL continue ou résolue en temps dans les domaines visible et infrarouge.

- Le PM possède un temps de montée de 3 ns et le courant qu'il délivre traverse une résistance dont on peut faire varier la valeur. La tension aux bornes de la résistance est envoyée vers un convertisseur analogique numérique (CAN) ;
- Pour les mesures résolues en temps, le signal récupéré par le PM est envoyé vers un oscilloscope numérique qui nous permet d'obtenir le déclin de la luminescence.

### Partie B- Caractérisation structural

#### III.3.7 : Mesure structurale

##### III.3.7.1 : Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X ( $\theta$ ,  $2\theta$ ) est l'outil le plus utilisé pour l'analyse structurale des couches minces. Elle peut être utilisée pour caractériser le degré d'organisation et les phases présentes dans le matériau en couches minces, en massifs ou en poudre.

L'appareil utilisé est de conception Bragg- Brentano de marque Philips. La source de Rayons X est, dans ce dispositif, un tube en cuivre de rayonnement K de longueur d'onde  $\lambda = 1,541$  . La figure III.9 montre le schéma du principe de cet appareil.

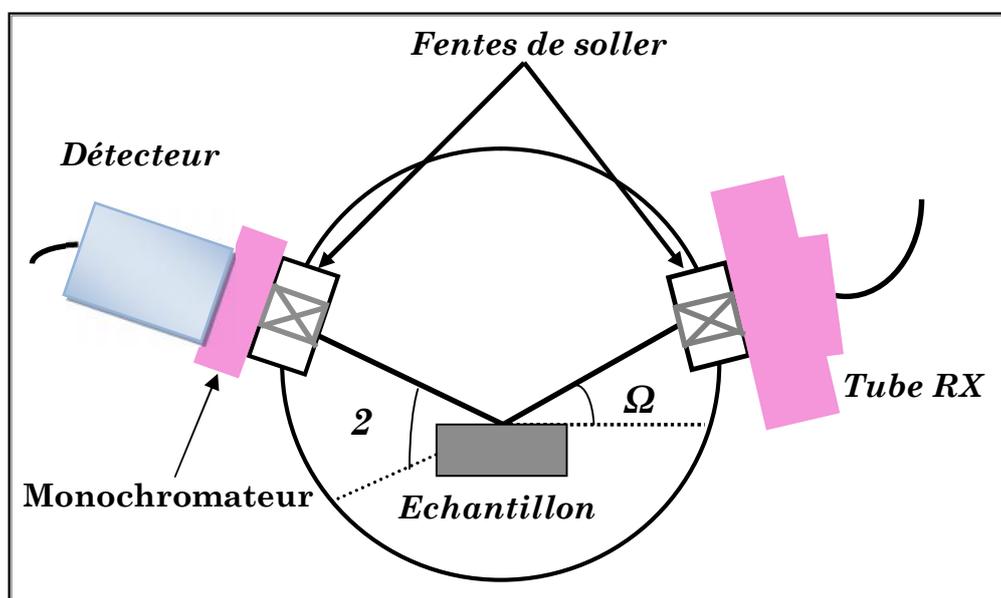


Figure III.9 : Géométrie de détection du diffractomètre.

La surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X à un angle de  $2\theta$  avec le faisceau incident, un détecteur de RX reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son

intensité qui doit être envoyée à un ordinateur qui va traiter les données et nous donne un diffractogramme. Seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent en privilégiant certaines directions suivant la loi de Bragg [8]:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad \text{(III.6)}$$

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

$\lambda$ : Longueur d'onde de rayonnement x incident ( $\lambda = 1.5418$  correspondant à la raie K $\alpha$  du cuivre).

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

$\theta$ : L'angle de diffraction.

L'intensité de rayonnement diffracté et la position angulaire pour la quelle un plan (hkl) vérifié la loi de Bragg sont révélés par le détecteur qui va les à un ordinateur en donnant un diffractogramme qui représente l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire ( $2\theta$ ). L'intensité des pics de diffraction des différents plans repérés par leurs indices de Miller (hkl) et on peut alors établir la structure et l'orientation des couches réalisées.

### III.3.7.2 : Conditions d'analyses des échantillons par DRX

L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un diffractomètre Philips X'Pert. Les mesures ont été réalisées de l'Université de Lorraine, Institut Jean Lamour- France. Les rayon-X ont été produit à partir d'une source de radiation CuK $\alpha$ , ayant une longueur d'onde de 1.5418 Å, avec une tension d'accélération de 20 KV et un courant de 40 mA.

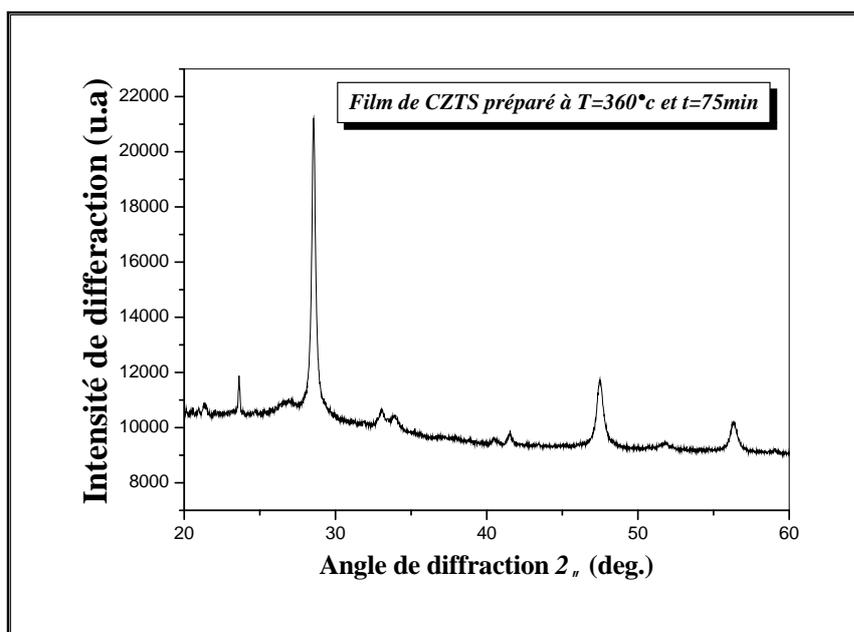


Figure III.10 : Spectre de diffraction des rayons-X (DRX) de la couche mince de CZTS élaboré à 360 °C pendant 45 min.

Le balayage a été fait pas par pas entre 20 et 60 °, lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes. Pour l'identification des phases, les données de références sont tirées des fichiers JCPD (26-0575) [9]. Le spectre de diffraction des rayons X (DRX) de la couche mince de CZTS est présenté sur la figure III.10.

### III.3.8 : Détermination des propriétés structurales

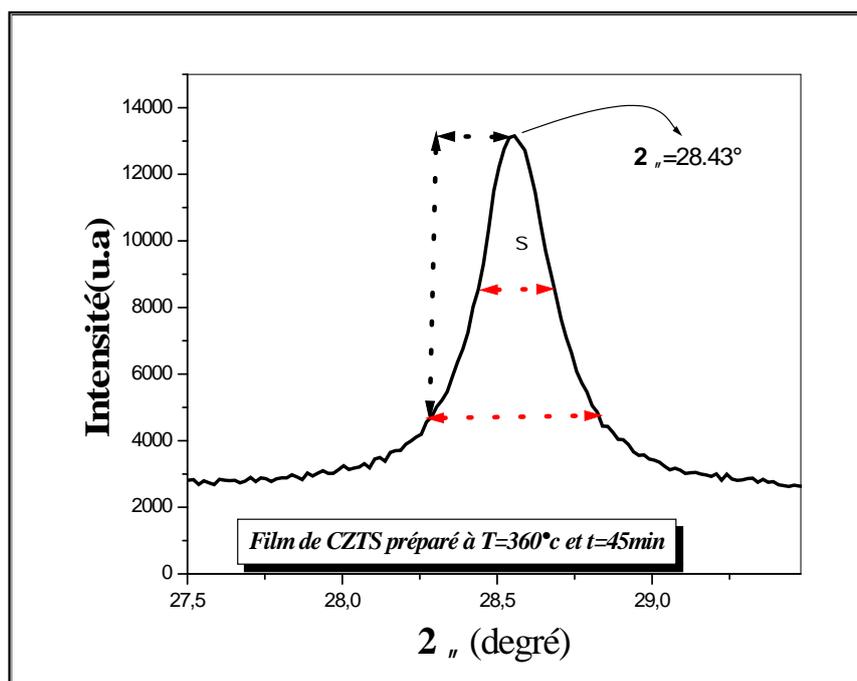
#### III.3.8.1 : Détermination de la taille des grains

La taille des grains des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille D des grains est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [10,11]:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{S \cdot \cos \theta} \quad \text{(III.7)}$$

Où : D est la taille des grains,  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,  $(2\theta) = S$  est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction et  $\theta$  est la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en [Å] et les angles en radian.

La figure III.11 montre la largeur à mi-hauteur de l'échantillon de CZTS déposé à base de l'acétate de zinc avec une température de 360 °C et un temps de dépôt égale à 45 min, où  $(2\theta)$  et  $\theta$  sont la largeur à mi-hauteur et l'angle de diffraction relatif au pic (112) respectivement.



**Figure III.11 :** Illustration montrant la définition de  $\Delta_{\theta}$  à partir de la courbe de diffraction des rayons X.

### III.3.8.2 : Détermination des déformations

En général, les déformations sont reliées aux contraintes par la formule :  $T_{ji} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl}$ . Cette méthode nécessite la connaissance des constantes d'élasticité  $C_{ijkl}$ . Ces dernières sont quelquefois non disponibles dans la littérature. Une autre approche pour déduire l'information de la déformation dans le film, sans avoir recours à ces constantes. Cette dernière relie la déformation à la largeur à mi-hauteur  $\Delta_{\theta}$  du pic de diffraction [12,13].

$$\epsilon = \frac{\Delta_{\theta} \cdot \cos(\theta)}{4} \quad \text{(III.8)}$$

## *Partie C- la morphologie*

### III.3.9 : Microscopie électronique à balayage (SEM)

Les électrons secondaires et rétro diffusés sont les rayonnements exploités dans le cas de l'imagerie par (M.E.B). L'observation de la surface de l'échantillon se fait par le microscope électronique à balayage (M.E.B) en déplaçant ou en balayant cette surface avec un faisceau électronique.

Un canon à électrons constitue d'un filament produit ce faisceau d'électrons; Dès que les électrons sont arrachés au filament, une tension suffisante augmente leur vitesse. Grâce à un système de lentilles, le faisceau sera focalisé sur l'échantillon qui doit réémettre divers rayonnements. Les électrons secondaires seront récupérés par un scintillateur couplé à un photomultiplicateur qui nous renseigne sur la topologie de l'échantillon.

L'ensemble des données collectées est exploité par un logiciel de visualisation d'image (figure III.12 (1)). Cette technique nous permet d'examiner la morphologie de la surface et mesurer la taille et l'évolution des grains ainsi qu'à déterminer la composition des phases.

#### III.3.9.1: L'analyse par dispersion de rayons X (E.D.S: Energy Dispersive Spectroscopy)

Dans ce cas, ce sont les photons X issus des transitions K et L des atomes issus de l'échantillon qui sont exploités. Le microscope électronique à balayage est couplé à un microanalyseur X à dispersion en énergie où on peut tirer une analyse qualitative et quantitative en obtenant la concentration des éléments présents dans le dépôt et déterminer la composition chimique des échantillons.

Lors de bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons, les états vacants ont été créés dans les couches internes des atomes et ont remplis par des électrons externes

provoquant l'émission de rayons X. Par exemple : un photon est émis lors d'un saut de la couche L à la couche K (ce photon est l'origine de la raie  $K\alpha$ ), il possède une énergie égale à la différence entre les niveaux énergétiques  $E_L$  et  $E_K$ . Les informations ainsi obtenues sont enregistrées par des détecteurs de rayons X (figure III.12 (2)) et sont ensuite envoyées à un ordinateur qui traite les données à l'aide d'un programme afin d'identifier les éléments qui composent l'échantillon à partir des intensités des raies caractéristiques et de calculer les concentrations de ces éléments dans la couche.

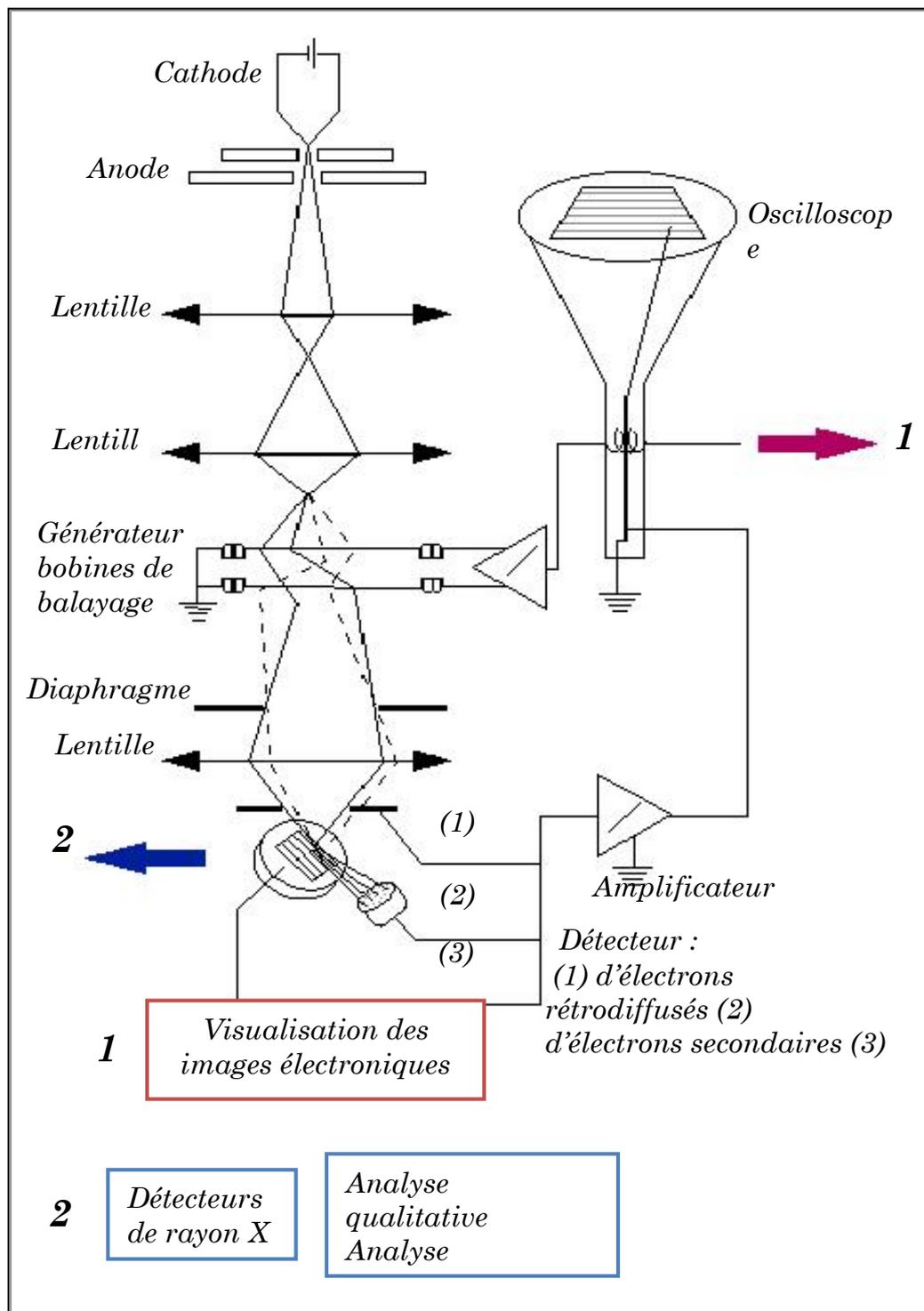


Figure III.12 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons.

Les résultats qualitatifs se présentent sous forme d'un spectre où l'axe des abscisses représente l'énergie et celui des ordonnées le nombre d'impulsions enregistrés. Ces spectres d'émission constituent des raies correspondant aux niveaux énergétiques caractéristiques des atomes émetteurs lors de leurs bombardements par un faisceau d'électron.

## Partie D -Caractérisation électrique

### III.3.10 : Méthode de pointe chaude (type des porteurs)

La méthode de la pointe chaude a été effectuée pour déterminer le type des porteurs dominants dans nos échantillons. Partant d'un échantillon témoin (Si de type p), le coefficient de Seebeck (FEM: force électromotrice) donné par le voltmètre est de signe positif. On chauffe une extrémité de la couche mince (pointe du fer à souder), le champ thermoélectrique dirige vers l'extrémité froide positionnée à 2 mm par rapport à l'extrémité chaude. Si le voltmètre donne un signe positif, notre échantillon est de type p si non il est de type n.

### III.3.11 : La technique des deux pointes

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

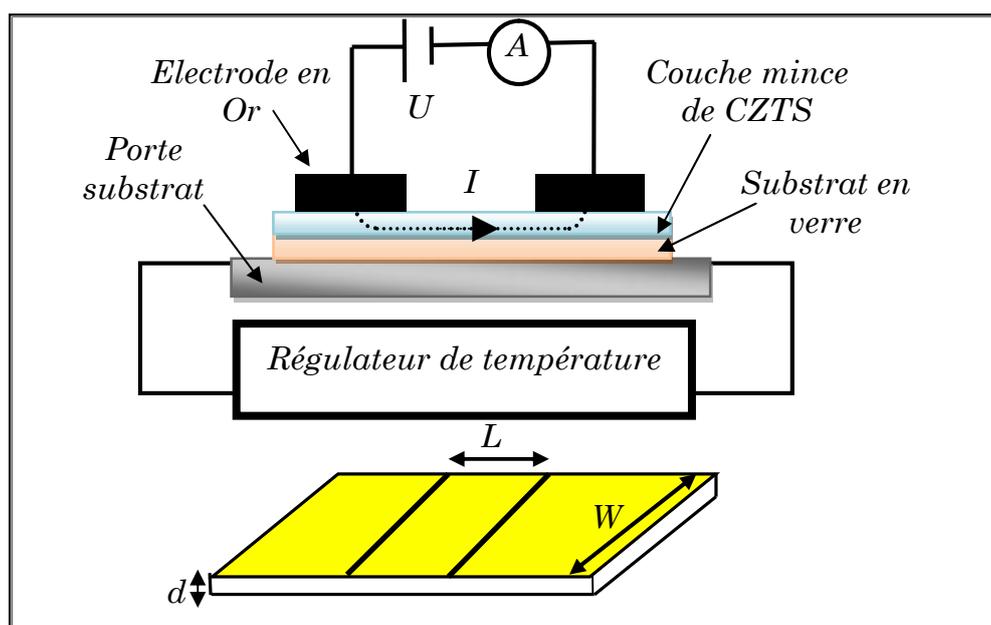


Figure III.13 : Principe de mesure électrique par la technique des deux pointes.

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.13).

La différence de potentielle  $V$  entre les deux points est:

$$V = RI \quad (III.9)$$

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.

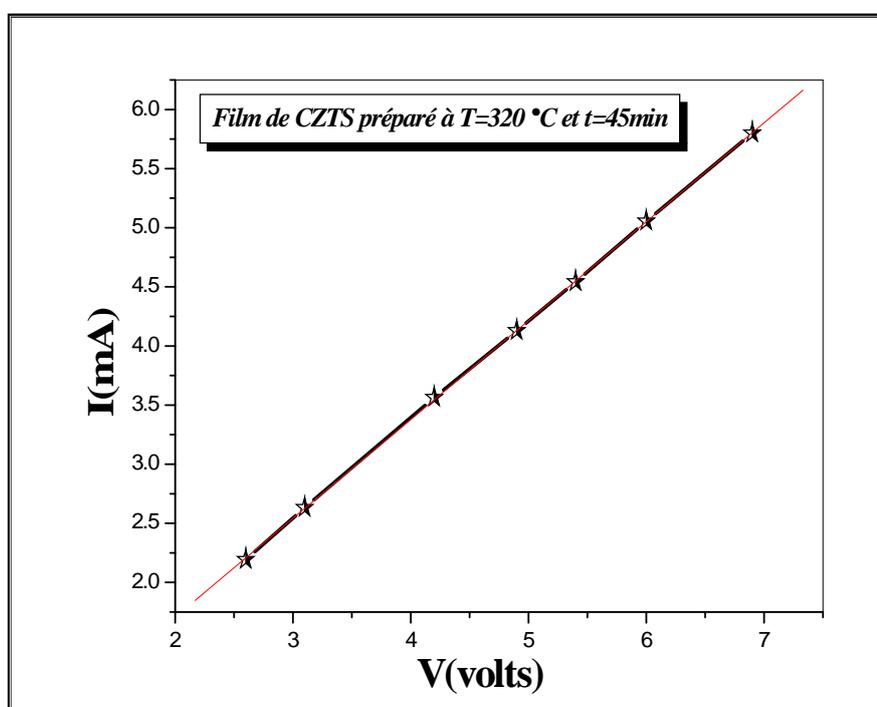


Figure III.14 : Exemple d'une caractéristique courant-tension, pour la détermination de la résistance électrique du film.

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ( $I(V)$ ). En variant la tension de polarisation de 0-40 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. Ces courbes servent pour calculer la résistance de la couche intrinsèque à partir de la pente de la courbe linéaire  $I(V)$  (figure III.14).

Le calcul de la conductivité électrique dépend de la résistance électrique  $R$ , de la couche intrinsèque, ainsi que des paramètres géométriques : distance inter-électrodes  $L$ , l'épaisseur  $d$ , et  $W$  la section de la couche conductrice. La conductivité  $\sigma$ , est reliée à ces paramètres par la relation suivante :

$$\sigma = \left( \frac{L}{W \cdot d} \right) \left( \frac{1}{R} \right) \quad (\text{III.10})$$

### III.3.11.1 : Calcul de l'énergie d'activation

Lorsqu'on augmente la température du semi-conducteur, les densités de porteurs libres augmentent progressivement, et par conséquent la conductivité croît suivant la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp \left( \frac{-E_a}{KT} \right) \quad (\text{III.11})$$

Où :

$E_a$  : est l'énergie d'activation (eV).

$K$  : est la constante de Boltzmann.

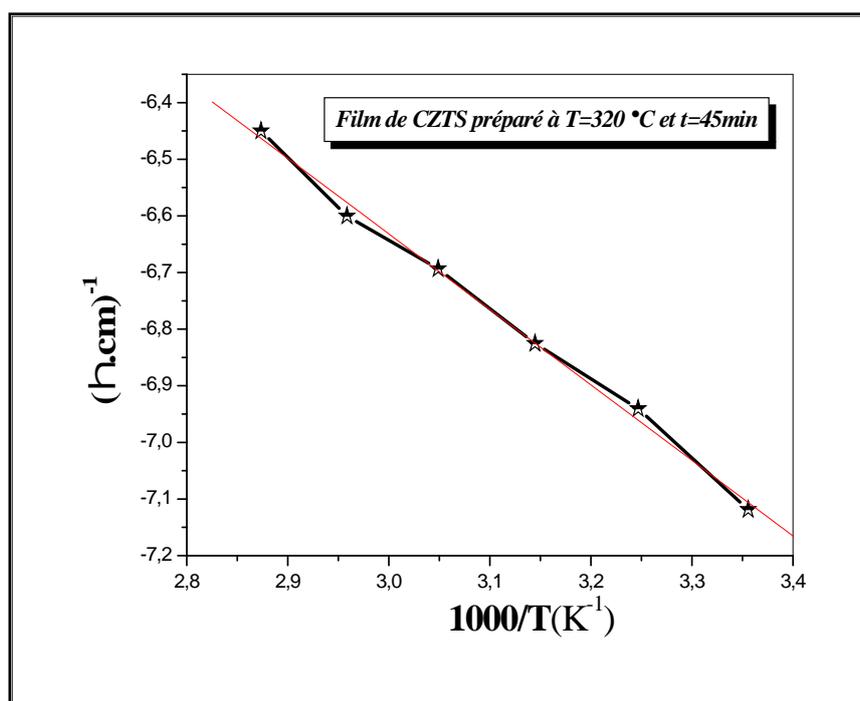


Figure III.15 : Tracé du logarithme de la conductivité de l'inverse de la température, pour de la détermination de l'énergie d'activation.

En variant la température de l'échantillon de 20-80 °C par pas de 10 °C, nous déterminons la conductivité pour chaque température, suivant la relation donnée dans le paragraphe précédent. Le tracé logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température,

donne une courbe linéaire, et l'exploitation de la pente permet d'obtenir l'énergie d'activation (Figure III.15).

*Références bibliographiques du chapitre III*

- [1] M. Maâche, "Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse" Université de Biskra, (2005).
- [2] G. Huertas, "Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium", Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006).
- [3] Jurgen R. Meyer-Arendt, "Introduction to classical and optics", Fourth Edition, published by Prentice-Hall, Inc (1995).
- [4] Charles S. Williams and Orvillia, "A short course for Engineers and Scientists, John Wiley et sons", (1972).
- [5] T. Gungor, H. Tolunay, J. Non-Cryst. Solids, 282, 197-202, (2001).
- [6] T. Gungor, H. Tolunay, Turk J Phys, 26, 269 – 275, (2002).
- [7] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics, 80, 438-445, (2003).
- [8] M. Abaab, M. Kanzari, B. Rezig and M. Brunel, Solar Energy Materials and Solar Cells, 59,299, (1999).
- [9] Kodigola Subba Ramaiah, Anil Kumar Bhatnagar, Journal of Materials Science Materials in Electronics, 11, 269, (2000).
- [10] L. A. Goodman, Rca, Rev 35, 613, (1974).
- [11] C. M. Lampert, Sol. Energy. Mater, 6- 11, (1981).
- [12] W. Wei- Yu, J. N. Schulman, T. Y. Hsu, and F. Uzi, Appl, Phys. Lett, 50, 710,(1987).
- [13] S. Latitha, R. Sathyamoorthy, S. Senthilarasu, A. Subbarayan, K. Natarajan, Solar Energy Materials and solar Cells. 82, 189- 199, (2004).

*Chapitre IV*

*Résultats  
expérimentaux et  
interprétations*

L'objet de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus dans ce travail concernant les caractérisations des couches minces de (CZTS) déposées par spray ultrasonique. Nous discutons l'effet des paramètres de dépôt qui ont été envisagés pour optimiser ces couches (tels que : la température de substrat  $T_s$ , le temps de dépôt et l'effet de la source de Zinc) en vue des applications photovoltaïques.

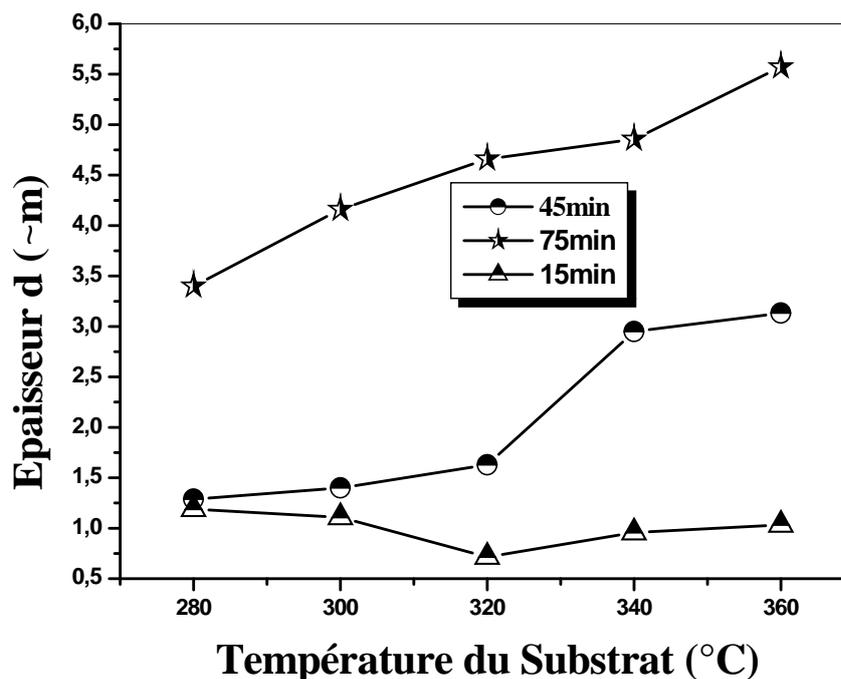
#### **IV.1: La première série d'échantillons (source de Zinc: acétate)**

La première série des films étudiés a été préparée en utilisant l'acétate de Zinc comme source de Zinc et en étudiant les effets des variations de la température de substrat de 280 jusqu'à 360 °C et du temps de dépôt : 15 min, 45 min et 75 min. Les pas de variations des paramètres de dépôt sont respectivement 20 °C et 30 min. Cette série englobe 15 échantillons.

##### **IV.1.1 : Cinétique de croissance des films**

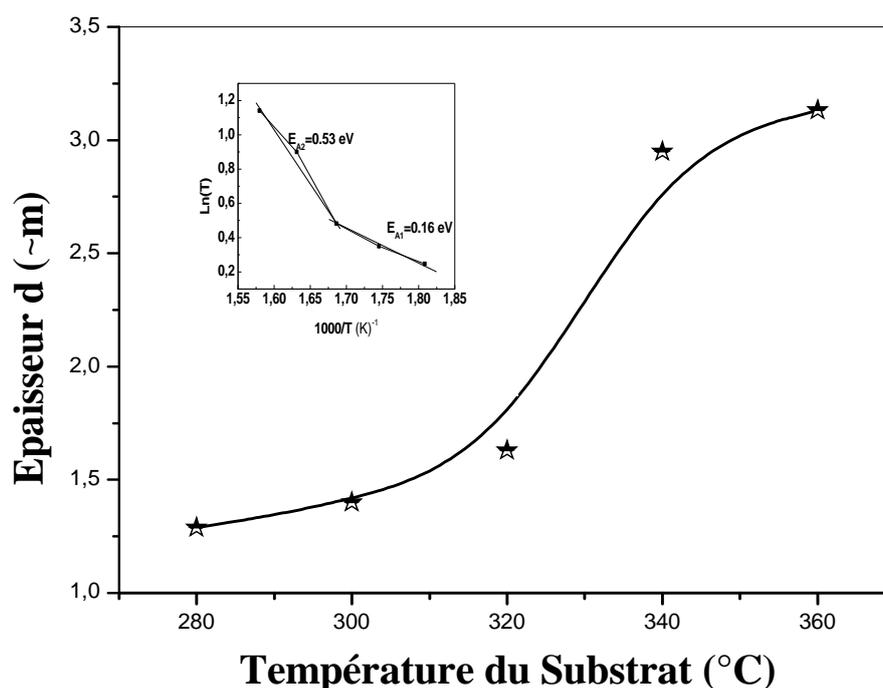
Sur la figure IV.1, nous avons rapporté la variation de l'épaisseur en fonction de la température du substrat pour les trois temps de dépôt (15 min, 45 min et 75 min). Comme on peut le voir sur la figure IV.1, l'influence de la température du substrat sur l'épaisseur dépend du temps de dépôt. D'une manière générale l'épaisseur du film augmente avec la température du substrat.

Pour les films déposés à 15 min, l'influence de température du substrat est faible et l'épaisseur varie légèrement. Par contre, pour les films élaborés à des temps de dépôt de 45 min et 75 min la variation de l'épaisseur des films augmente légèrement à faible température du substrat, jusqu'à 320 °C, mais au delà de cette valeur elle augmente rapidement. Cette croissance est due à l'activation des réactions chimiques sur la surface des espèces qui contribuent à la formation du film. Dans cette gamme, le solvant est évaporé juste à l'arrivée des gouttelettes sur la surface du substrat, le produit restant est immédiatement dissocié. On remarque également, que l'augmentation du temps de dépôt entraîne une croissance de l'épaisseur des films élaborés. On note que les travaux effectués par A.V. Moholkar et al [1], sur les couches de CZTS préparés par la méthode laser pulsé (PLD) où l'épaisseur des films déposés augmente de 0.522 à 2.902  $\mu\text{m}$  avec le temps de dépôt de 5 min à 45 min ont donné des résultats similaires aux nôtres. Ces derniers ont conclu que le temps de dépôt est un paramètre nécessaire pour la croissance de l'épaisseur des films élaborés et qui conduit à l'augmentation de rendement.



*Figure IV. 1 : Influence de la température du substrat sur l'épaisseur des films CZTS pour trois temps de dépôt (15, 45 et 75 min).*

L'évolution de la vitesse de croissance des films conduit à deux énergies d'activation comme le montre l'insert de la figure IV.2. Dans la gamme de variation de la température de 280 à 320 °C, l'énergie d'activation est de l'ordre de 0.16 eV. Cependant, à haute température de substrat, supérieure à 320°C, l'énergie d'activation est de 0.53 eV. Ceci indique que la cinétique de croissance du film passe par deux processus ou bien par deux types de réactions chimiques à basse et à haute température. La température de transition entre ces deux régions ou processus réactionnels de formation du film CZTS est sensiblement égale à 320 °C.



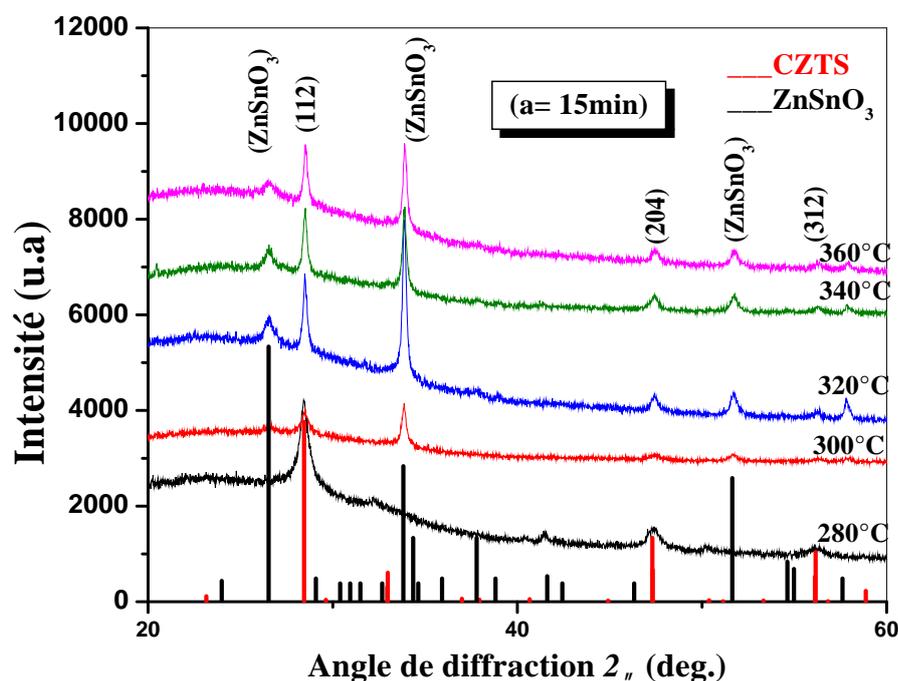
**Figure IV.2 :** Variation d'épaisseur en fonction de la température du substrat pour un temps de dépôt égal à 45 min. L'insert du graphique montre le logarithme du taux de déposition en fonction de  $(1000/T)$ .

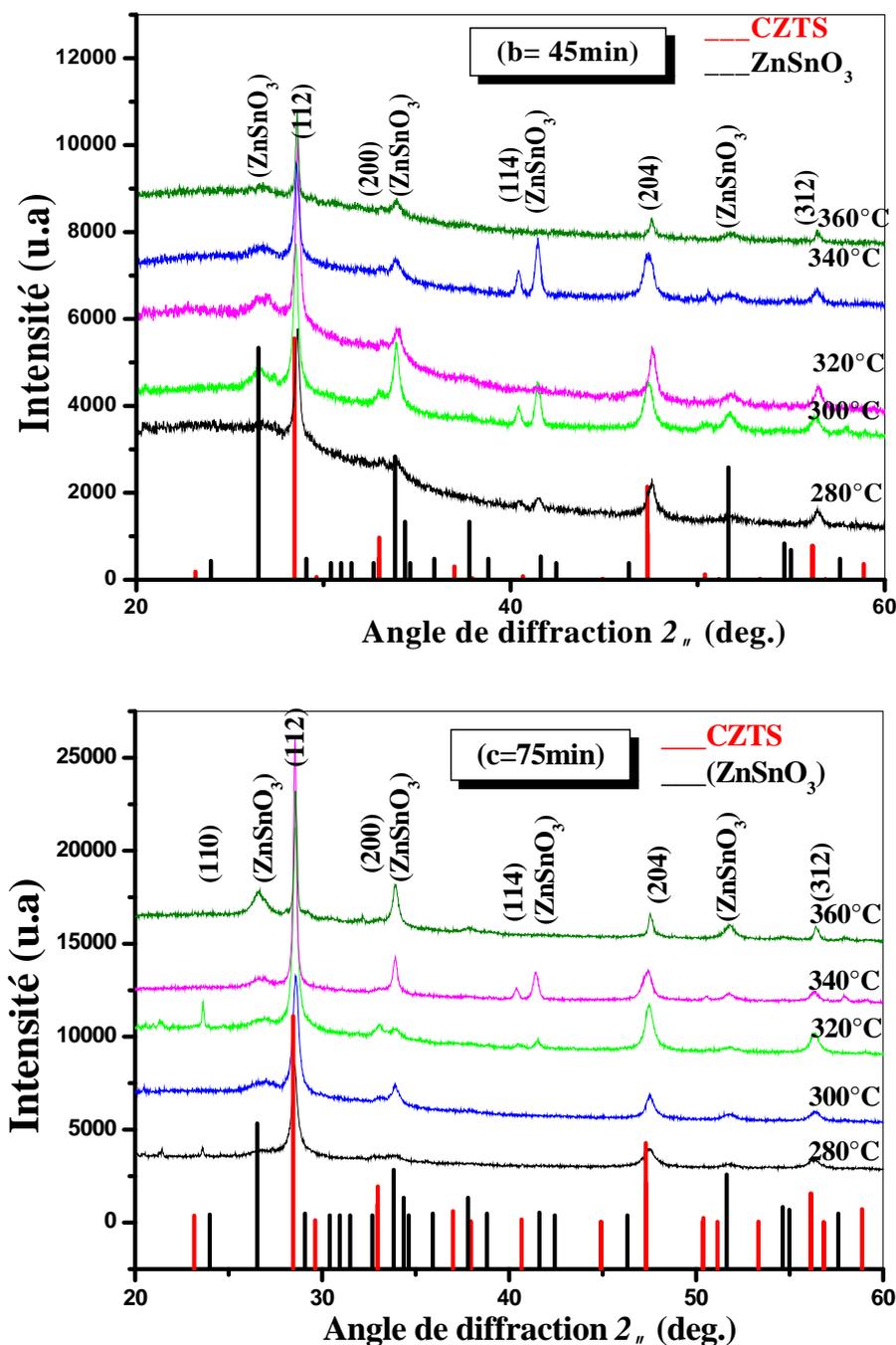
#### IV.1.2 : Caractérisation structurale

La figure IV.3 (a), montre les spectres de diffraction des rayons X des films CZTS en fonction des différentes températures de substrat. Le temps de dépôt est maintenu constant égal à 15 minutes pour l'ensemble des couches. Nous remarquons la présence des pics (112), (220) et (312), relatifs au matériau CZTS, situés aux angles  $28.50^\circ$ ,  $47.31^\circ$  et  $56.24^\circ$ . Ces pics assignés à la phase kesterite ont été identifiés en se basant sur les fichiers standards JCPD (26-0575). Le même résultat a été rapporté dans plusieurs travaux [2-8]. Cette phase est plus stable que la stannite [9]. Comme on peut le voir les films ont une orientation préférentielle (112). D'autre part, on observe avec la croissance de la température du substrat l'émergence de la phase secondaire  $ZnSnO_3$  qui ont été identifiées grâce aux pics suivants:  $26.46^\circ$ ,  $33.93^\circ$  et  $51.77^\circ$  qui diffractent avec des intensités relativement grandes. Nakayama et al [10], ont déposé les couches de  $Cu_2ZnSnS_4$  par la technique de spray et ont trouvé aussi la même phase secondaire  $ZnSnO_3$ .

On constate aussi une augmentation de l'intensité des pics secondaires de  $\text{ZnSnO}_3$  avec l'accroissement de la température de substrat jusqu'à une température de  $320^\circ\text{C}$ . Au-delà de  $320^\circ\text{C}$  et jusqu'à  $360^\circ\text{C}$  on remarque une diminution des intensités des pics secondaires de  $\text{ZnSnO}_3$ . Ce résultat montre clairement que les faibles températures favorisent la formation de la phase ternaire tandis que les grandes températures l'a défavorise au dépend de la phase quaternaire CZTS ainsi désirée.

Sur les figures IV.3 (b) et (c), nous avons présenté les spectres de diffraction des rayons X des films CZTS en fonction des différentes températures de substrats pour des temps de dépôt égales à 45 min et 75 min. Les spectres de diffraction montrent que tous les films contiennent le pic correspondant au plan (112) qui représente la structure kesterite du CZTS. Ceci est comparable au résultat obtenu dans les films déposés à 15min. Par ailleurs, on note la présence des mêmes phases secondaires que précédemment. Ces phases sont caractérisées par les pics situés à  $26.46^\circ$ ,  $33.93^\circ$ ,  $41.47^\circ$  et  $51.77^\circ$ . D'autre part, nous notons l'émergence de nouveaux pics de CZTS d'orientations (200), (114) et (110).





**Figure IV.3 :** Spectres de diffraction des rayons X des couches  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  en fonction de la température de substrat et pour des temps de dépôt égale à : (a) : 15 min, (b) : 45 min et (c) : 75 min.

Les résultats de l'analyse des différents spectres DRX montrent que les deux paramètres expérimentaux étudiés, en l'occurrence, la température de substrat et le temps de déposition influent sur l'état de cristallisation du matériau. La température de transition 320 °C reflète également un seuil dans la transformation de  $\text{ZnSnO}_3$  en CZTS, ce qui confirme les

deux processus de croissance. L'un au dessous de 320 °C et l'autre au dessus. L'augmentation du temps de dépôt est accompagnée par une augmentation des phases de CZTS ainsi que celle de l'intensité du pic de diffraction (112) (voir la figure IV.3 (c)). Ceci indique que la température du substrat et le temps de dépôt améliorent la cristallinité du matériau. La même conclusion a été rapporté par Kamoun et al [2], qui ont étudié l'effet de la température du substrat (553-633 K) et la durée de pulvérisation (30, 60 min) sur la croissance des films CZTS.

#### IV.1.2.1 : Taille des cristallites et déformation

La taille moyenne des cristallites a été calculée en utilisant la formule de Scherrer [11,12]. En réalité la contrainte " " ainsi calculée est une grandeur sans unité, qui est proportionnelle aux contraintes structurales, bien connues, causées par la distorsion du réseau. Généralement, les contraintes dans les films sont calculées à partir du décalage ( $\Delta d$ ) de l'interplan par rapport à sa valeur ( $d_0$ ) dans le cas monocristallin. Ce décalage est estimé à partir de la position du pic de diffraction. Cette méthode exige la connaissance des constantes d'élasticité  $C_{ij}$  de chaque phase. Comme les valeurs de ces constantes ne sont pas toujours disponibles dans la littérature ( $C_{ij}$  de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), on a eu recours à d'autres approches pour l'estimation de la contrainte du film, comme le rapport  $\Delta d/d_0$ .

La figure IV.4 (a), montre que la taille moyenne des cristallites diminue légèrement avec la croissance de la température du substrat de 280 à 300 °C pour un du temps de dépôt de 75 min. Au delà de 320 °C, la taille des cristallites augmente rapidement jusqu'à doubler sa valeur avec la température du substrat quelque soit le temps de dépôt. Cette augmentation est une traduction de l'amélioration de la structure cristalline des films. Ce comportement est prévisible car, il est généralement admis que l'augmentation de la température du substrat ou le temps de recuit sont toujours accompagnés par une augmentation de la taille des cristallites. Durant la croissance des films avec une température de substrat élevée, les espèces en croissance ont une plus grande mobilité en surface ce qui leur procure la possibilité de former des agglomérations ou des cristallites de grandes tailles. On constate également que les films déposés à des temps élevés telle que 75 min sont formés de cristallites de taille légèrement plus grande. Par contre, pour les faibles temps de dépôt on obtient une taille des cristallites

plus faible ceci est du à l'augmentation de l'épaisseur des films avec le temps de dépôt (figure IV.1). Il est bien connu que la taille des cristallites augmente avec l'épaisseur du

film, ce phénomène a été rencontré dans un bon nombre de matériaux semi-conducteurs. On constate également que les contraintes dans les sont réduites avec l'augmentation de la température du substrat.

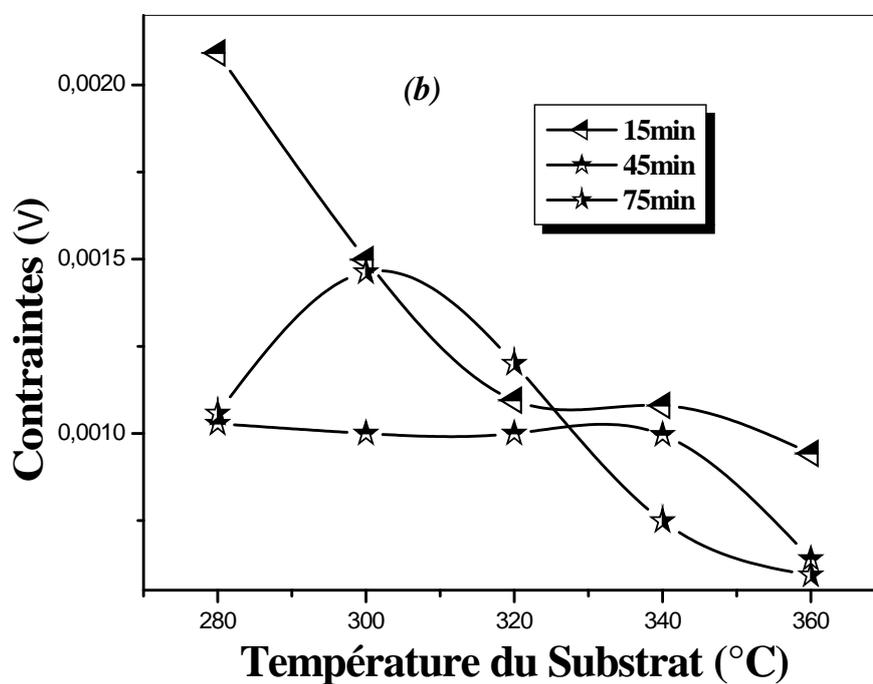
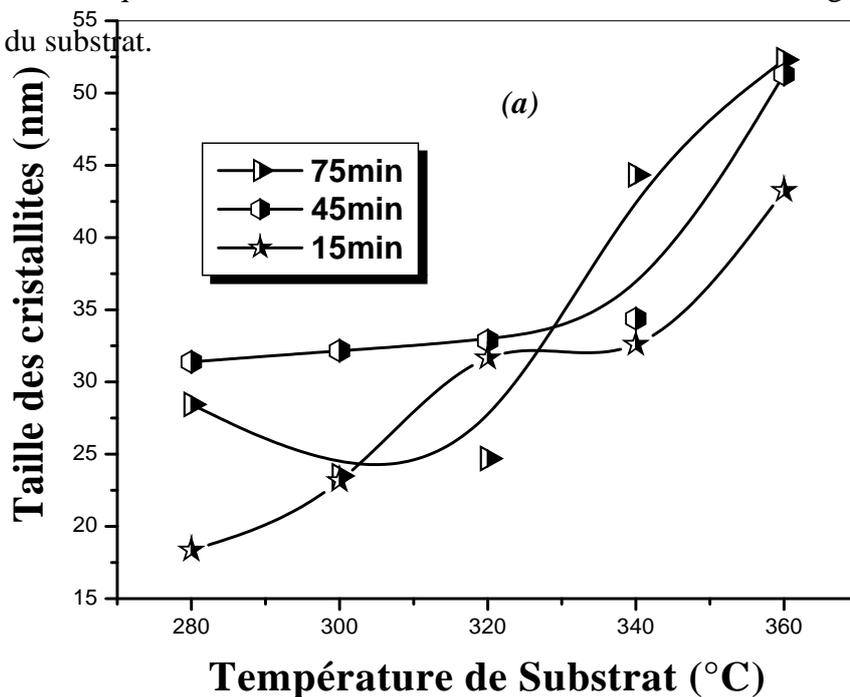
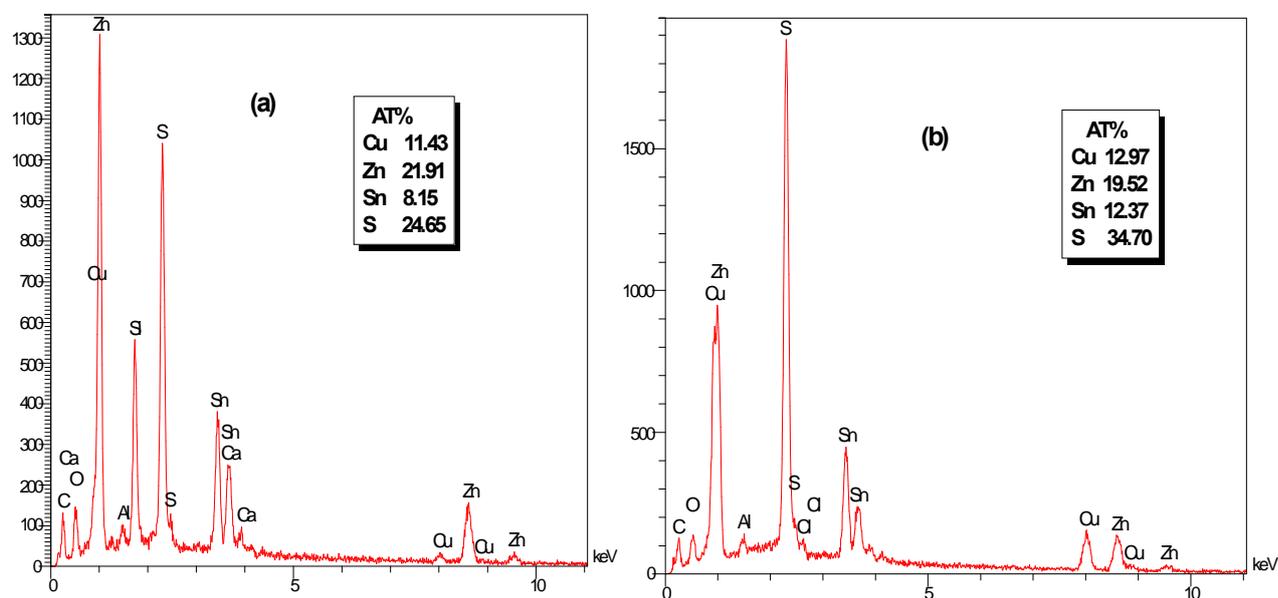


Figure IV.4 : Variation de: (a) la taille des cristallites, (b) contraintes, en fonction de la température du substrat et pour les trois temps de dépôt.

### IV.1.3 : Composition et morphologie

#### 1. La composition des films

Pour la connaissance de la composition de nos films nous avons eu recours à l'analyse par EDS à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé aussi d'une analyse de surface AES. Sur les figures IV.5 (a, b) et IV.6 (a, b), nous avons rapporté les spectres EDS et AES typiques déposés à 360 °C. Comme on peut le voir, on détecte dans les films les mêmes éléments contenus dans le précurseur à savoir Cu, Zn, Sn et de S mais avec des concentrations différentes de celles des solutions. Les autres éléments présents dans le spectre proviennent d'une part du substrat en verre. D'autre part sur les figures IV.5 (a, b), on constate que les films sont riches en Zinc avec des taux de l'ordre de 20% au lieu d'une valeur de stoechiométrie de 12.5 % mais présentent une carence en soufre qui est de l'ordre de 20% mais reste dépendantes de la température du substrat. L'absence de soufre dans le film est du probablement à la volatilité du soufre. Ceci est en parfait accord avec les travaux de Kishore Kumar et al [13], qui ont noté un manque de soufre dans les films de CZTS préparés par pulvérisation magnétron RF, dans la gamme de température de substrat variant entre 290 et 450 °C.



**Figure IV.5:** Spectre EDS typique d'un film CZTS déposé à 360 °C pendant: (a) 45 min, (b) 75 min.

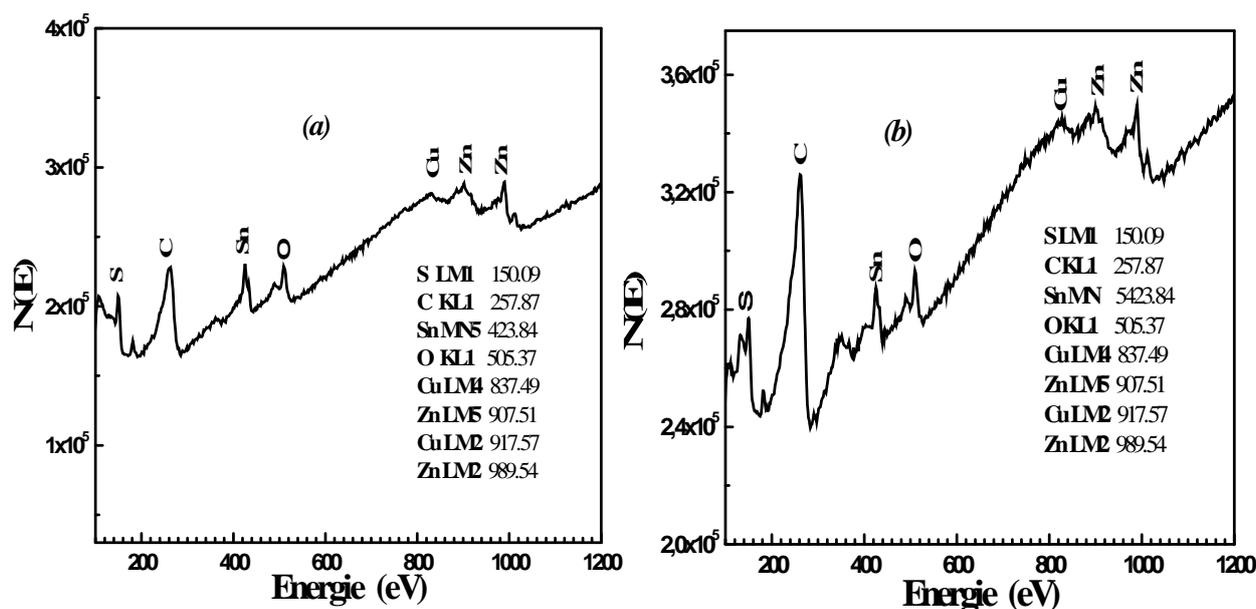


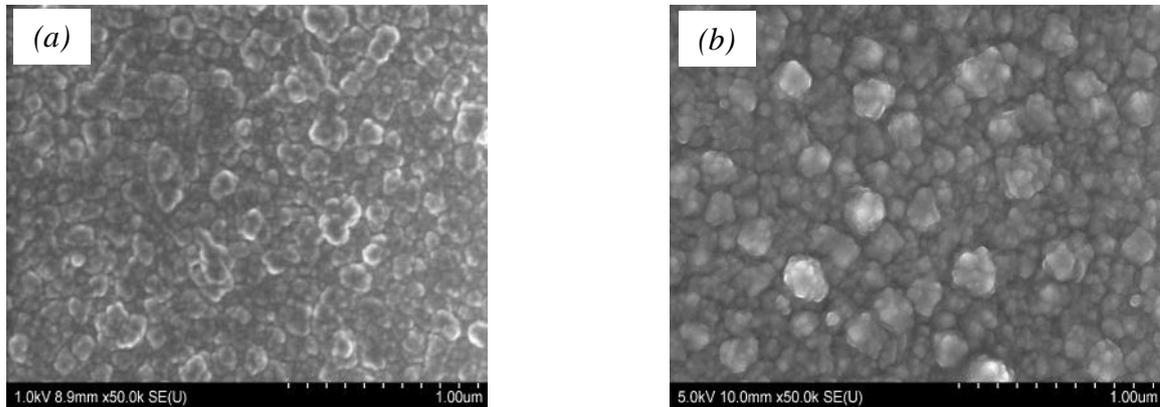
Figure IV.6: Spectre AES typique d'un film CZTS déposé à 360 °C pendant: (a) 45 min, (b) 75 min.

Par ailleurs, Nakayama et al [10], ont rapporté aussi une absence de soufre (28 à 38%) dans les films CZTS préparés par spray pyrolysis dans une gamme de température de substrat variant de 280 à 490 °C.

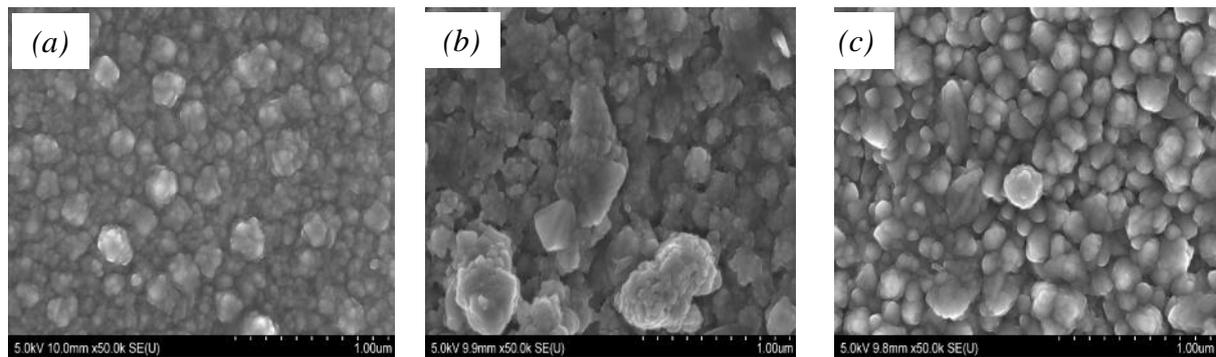
## 2. Morphologie des Films

La morphologie des nos films a été étudiée à l'aide de la microscopie électronique à balayage. Les images du MEB des films sont représentées sur les figures IV.7, IV.8 et IV.9. La surface des films déposés à basse température ou avec un faible temps ont un aspect rugueux. Elle est formée d'agglomération non régulière de grains avec une taille moyenne de l'ordre de 33 nm. Avec l'augmentation de la température du substrat ou le temps de dépôt, la taille des grains diminue, elle varie environ de 20 à 10 nm, et la surface du film devient plus homogène et moins rugueuse (figure IV.9 (a) et figure IV.9 (b)). Les films déposés à haute température 360 °C deviennent plus denses et compact. Tanaka et al [14], ont préparé des couches de CZTS par la méthode sol-gel ils ont montré que pour une composition chimique de Cu/(Zn+Sn) qui varie entre 0.73 de 1, la taille moyenne des grains mesurée par le MEB, varie de 50 nm à 1 µm respectivement.

Chen et al [15], on constaté que les films pauvres en Cu et riches en Zn, sont responsable de l'amélioration du rendement des cellules solaires CZTS. En effet les défauts de Cu favorisent la formation des lacunes Cu, qui se comportent comme défauts accepteurs CZTS, tandis que la richesse Zn permet de supprimer la substitution de sites Cu-Zn, qui donnent lieu à des accepteurs relativement profonds.

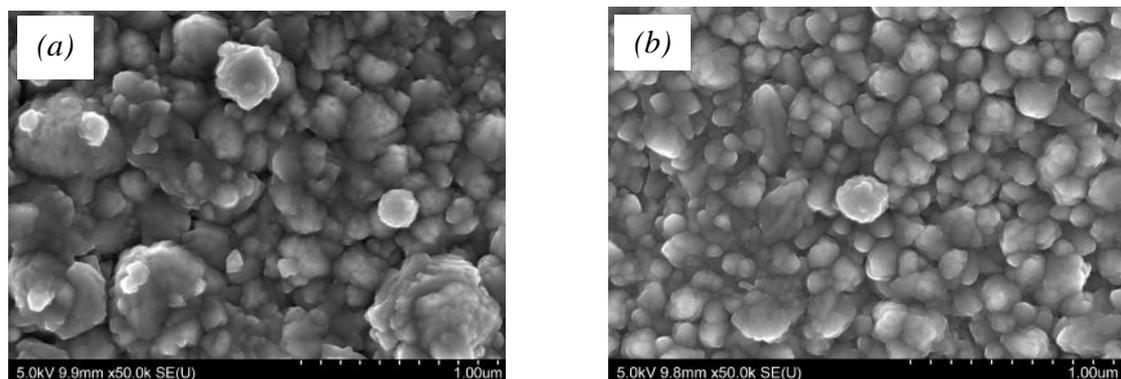


**Figure IV.7 :** Image MEB prise dans le cas d'un film CZTS déposé à 15 min et a des températures de (a) 320 °C et (b) 360 °C



X

**Figure IV.8 :** Image MEB de films CZTS déposé à 360 °C et pendant des temps de dépôt : (a) 15 min, (b) 45 min et (c) 75 min.



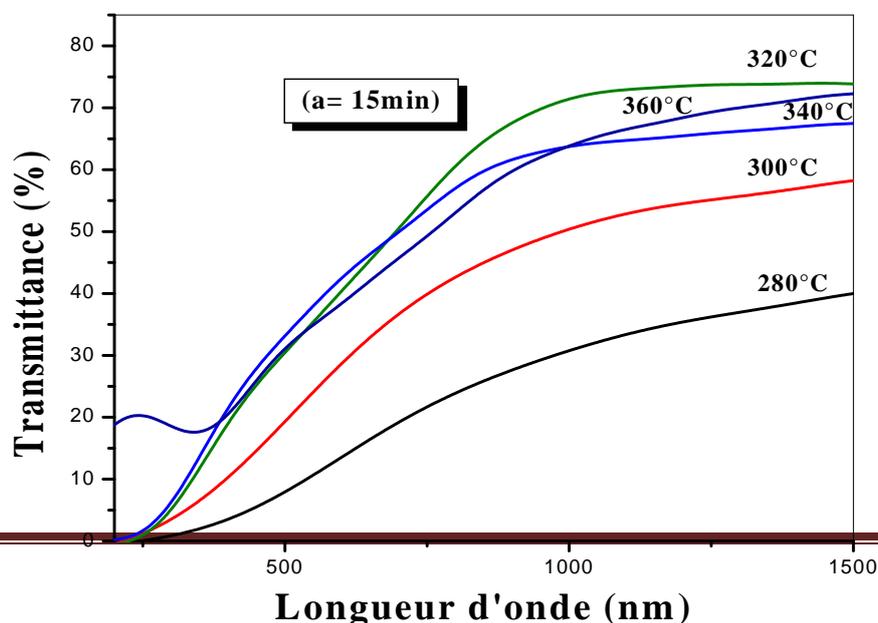
**Figure IV.9 :** Image MEB de films CZTS déposé à 75 min et à des températures de (a) 320 °C et (b) 360 °C.

#### IV.1.4 : Propriétés optiques

##### IV.1.4.1 : Transmittance

Les spectres typiques de transmission obtenus pour des couches préparées avec les conditions expérimentales standard, à différentes températures de substrat et de temps sont représentés respectivement sur les figures IV.10 (a, b et c). Les allures générales des spectres se ressemblent. On peut distinguer deux domaines de transmission selon la longueur d'onde :

- ✓ Un domaine ( $\lambda < 800$  nm) caractérisé par une forte absorption et une faible transmission de la couche, et qui correspond à l'absorption fondamentale du matériau. La longueur d'onde de transition électronique inter-bande se situe au voisinage de 800 nm, qui correspond à la largeur de la bande interdite (l'extrapolation linéaire de la courbe  $(h\nu)^2 = f(h\nu)$  permet de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite voir chapitre III) ;
- ✓ Un domaine de forte transparence pour  $\lambda$  situé entre 800 et 1000 nm, la transmission augmente brusquement et tend vers des valeurs situées entre 30 et 60%. Ces valeurs sont rapportées par plusieurs auteurs (entre 20 et 50%) [16,13]. D'autre part, nous notons l'absence des franges d'interférence dans la région de grande longueur d'onde. Ces derniers sont dues aux réflexions multiples aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. Il faut rappeler que ces franges d'interférence n'apparaissent que lorsque l'interface film/air est parfaitement lisse. En présence de rugosité en surface, la lumière sera diffusée au lieu qu'elle soit réfléchi. Par conséquent, on peut conclure que la surface de nos films est rugueuse ce qui est en parfait accord avec l'observation MEB (figures IV.8 et IV.9) qui révèle l'aspect rugueux.



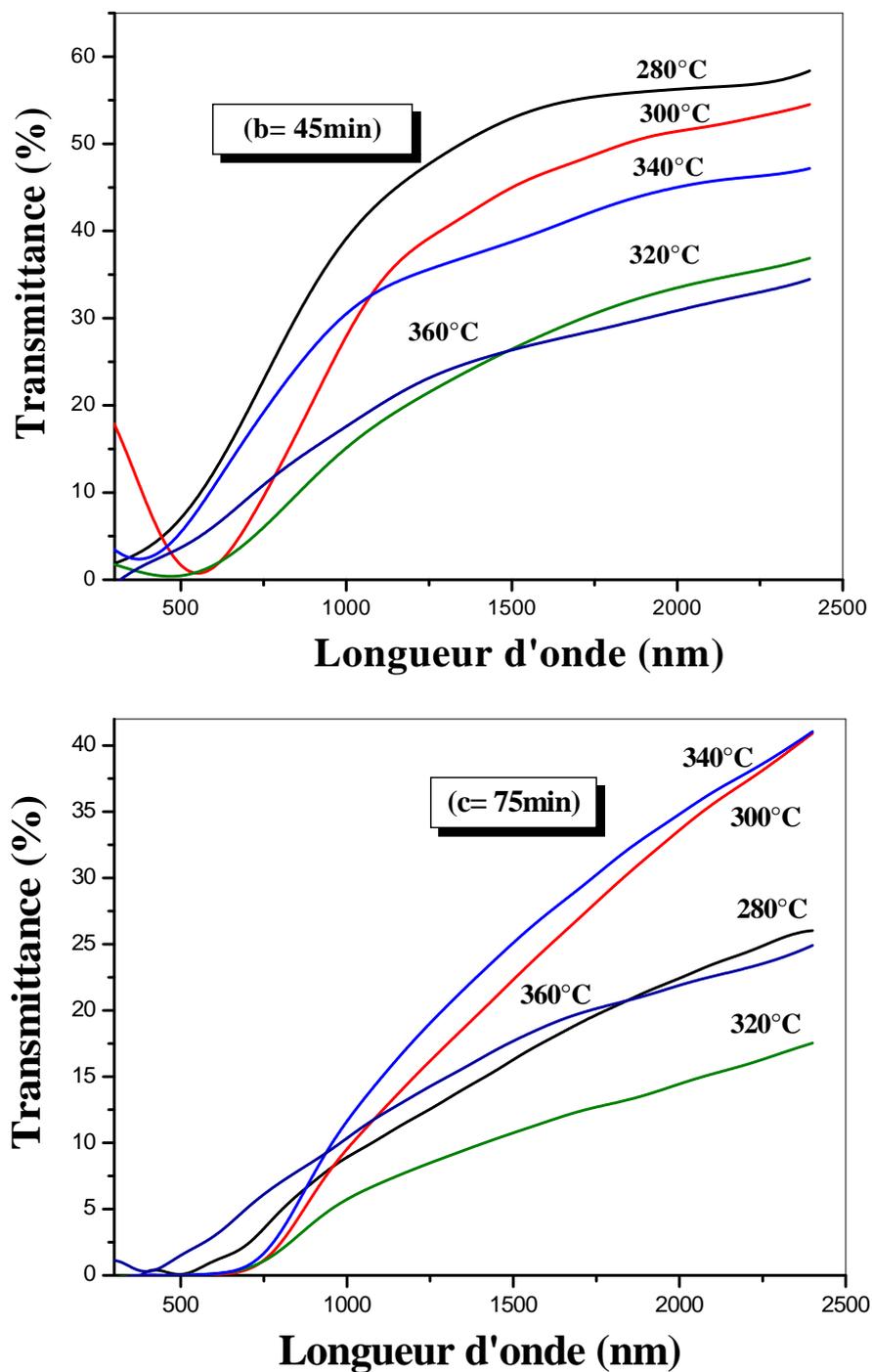


Figure IV.10 : Spectres de transmittance des films CZTS préparés à différentes températures de substrat en fonction de la longueur d'onde : (a) temps de dépôt de 15 min, (b) temps de dépôt égal à 45 min et (c) 75 min.

Comme on peut le voir sur la figure IV.10 (a), La transmittance élevée des films déposés à des températures variant entre 280 et 360 °C est due à la réduction de l'épaisseur, La réduction de la transmittance des films déposés à des températures varie de 280 °C, 300 °C et 320 °C, de la figure IV.10 (b) est due à l'augmentation de l'épaisseur.

Les figures IV.10 (a, b, c), montrent que l'augmentation de la température de substrat est accompagnée d'un décalage du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. Ce décalage est une claire indication de la réduction du gap optique (des phases secondaires). Il est aussi possible de déduire à partir du profil de la décroissance de la transmittance dans la région de forte absorption, la nature du film semi-conducteur CZTS et le type de son gap, s'il est direct ou indirect. La présence d'une pente unique et abrupte dans les courbes  $(h\nu)^2=f(h\nu)$  (figure III.4) suggère que les films CZTS obtenus par la technique du spray sont des semi-conducteurs à gap direct. Il faut rappeler que dans un tel semi-conducteur la transition électronique inter bande se produit avec conservation du vecteur d'onde sans avoir recours aux phonons.

#### a) Gap optique

Sur la figure IV.11, nous avons rapporté la variation du gap optique en fonction de la température du substrat pour les trois temps de dépôt utilisés : 15 min, 45 min et 75 min. Comme on peut le voir pour des temps de dépôts 45 min et 75 min le gap optique obtenu varie dans la gamme de 1.4 et 1.6 eV. D'après la littérature [10,17], les résultats trouvés sont en bon accord avec les valeurs du gap de matériau CZTS. L'élargissement du gap optique est probablement due à la présence de la phase secondaire ZnSnO<sub>3</sub>, caractérisée par un gap optique élevée de l'ordre de 2.42 eV [18]. On remarque également que, pour le temps de dépôt et les températures 45 min et 320 °C et 360 °C, les films ont un faible gap optique de 1.4 eV et une faible transmittance (17 et 22%) comme on peut le voir sur la (figure IV.10 (b, c)). Ce résultat est similaire pour le temps de dépôt égal à 75 min avec une température de 320 °C. Ceci suggère que la composition des films est proche de la structure stœchiométrique d'une part et la réduction de la phase secondaire ZnSnO<sub>3</sub> d'autre part.

Sur la figure IV.11, pour un temps de dépôt égal à 15 min, on observe aussi une augmentation du gap avec la croissance de la température de substrat jusqu'à 320 °C. Cette augmentation du gap due probablement à la formation de la phase secondaire de ZnSnO<sub>3</sub>. L'excès de zinc favorise la formation de la phase secondaire comme le suggère les résultats de l'analyse EDX (voir les figures IV.5 (a, b)). En effet comme il a été rapporté par Schorr et al [19], que

l'incorporation de ZnS (qui a un gap optique large de 3.5 eV) dans la matrice CuInS<sub>2</sub> conduit à l'élargissement du gap de CZTS. Torodov et al [16], ont déposé des films de CZTS par la technique de sol gel, ils ont rapporté que le gap optique des films varie de 1.33 à 1.86 eV quand les films deviennent Zn-riche et Cu-Pauvre, ce qui est en parfait accord avec notre résultat. Mais au delà de 320 °C, on constate une diminution des intensités des phases secondaires ce qui mène à une décroissance du gap. Avec l'augmentation de la température, la composition du film s'approche de la stœchiométrie, et les phases intermédiaires disparaissent ce qui améliore la valeur du gap pour s'approcher de la valeur désirée pour les applications photovoltaïques (1.4-1.6 eV).

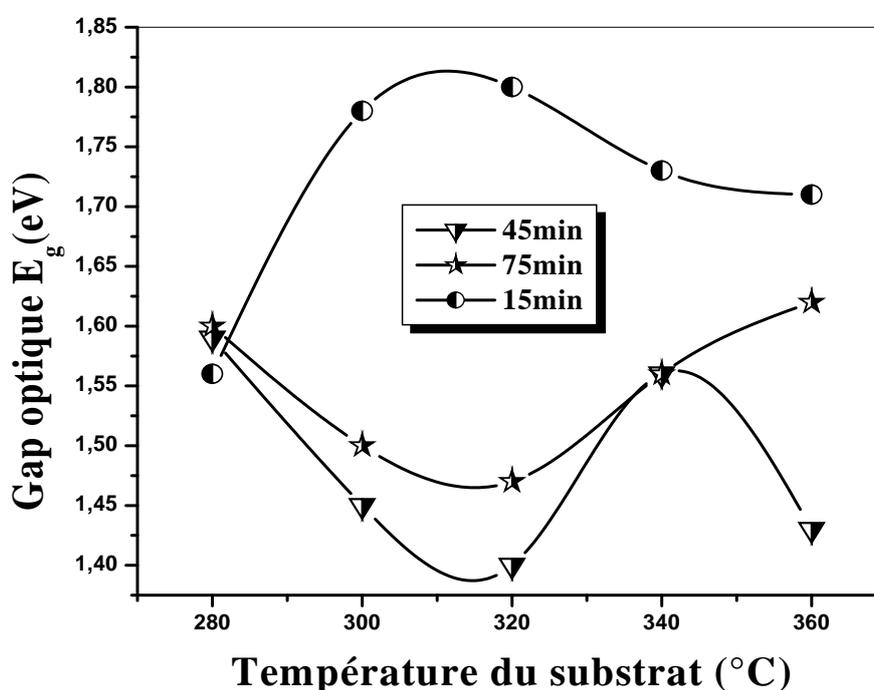
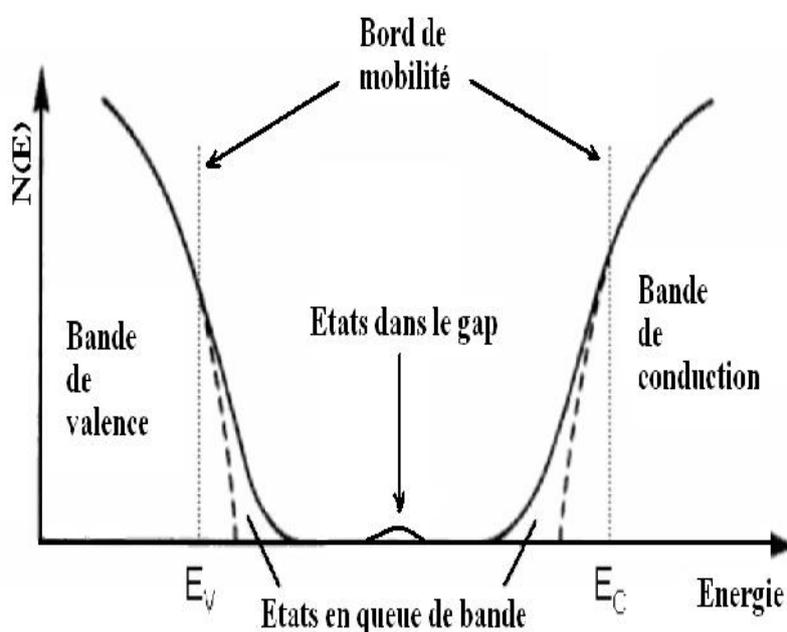


Figure IV. 11 : Variation du gap en fonction de la température de substrat pour différentes temps de dépôt.

D'après la littérature [16], le gap optique est plus grand dans le film de CZTS est pauvre en Cu par rapport à la structure stœchiométrique. De plus, les travaux de Suresh et al [20], sur les couches CZTSe, matériau similaire à CZTS, ont abouti à la conclusion que l'élargissement du gap optique est lié à la diminution du rapport Cu/(Zn+Sn) dans la couche. Ils ont interprété ce comportement par le changement dans le degré d'hybridation p-d entre les niveaux Cu (d) et les niveaux Se (p) [21].

#### b) Désordre (Energie d'Urbach)

Le spray ultrasonique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par réaction pyrolytique. Dans cette situation, les atomes arrivant sur le substrat peuvent se fixer au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes qui sont dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur des liaisons Cu-Zn-Sn-S. Dans ce cas, les bords de bandes délimités par  $E_v$  et  $E_c$  du réseau cristallin seront étendus. On appelle ces états des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite, dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à  $E_v$  et inférieures à  $E_c$ , se trouvent ces états (figure IV.12). Par ailleurs, la largeur de queue de bande est appelé aussi énergie d'Urbach est synonyme du désordre.



**Figure IV.12:** Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [22].

Lorsque le désordre devient trop important (par exemple avec l'apparition de liaisons pendantes ou d'impuretés dans le matériau), les queues peuvent s'empiéter.

Il est possible de déduire le désordre à partir de la variation des coefficients d'absorption. Le coefficient d'absorption est lié au désordre par la loi [23] :

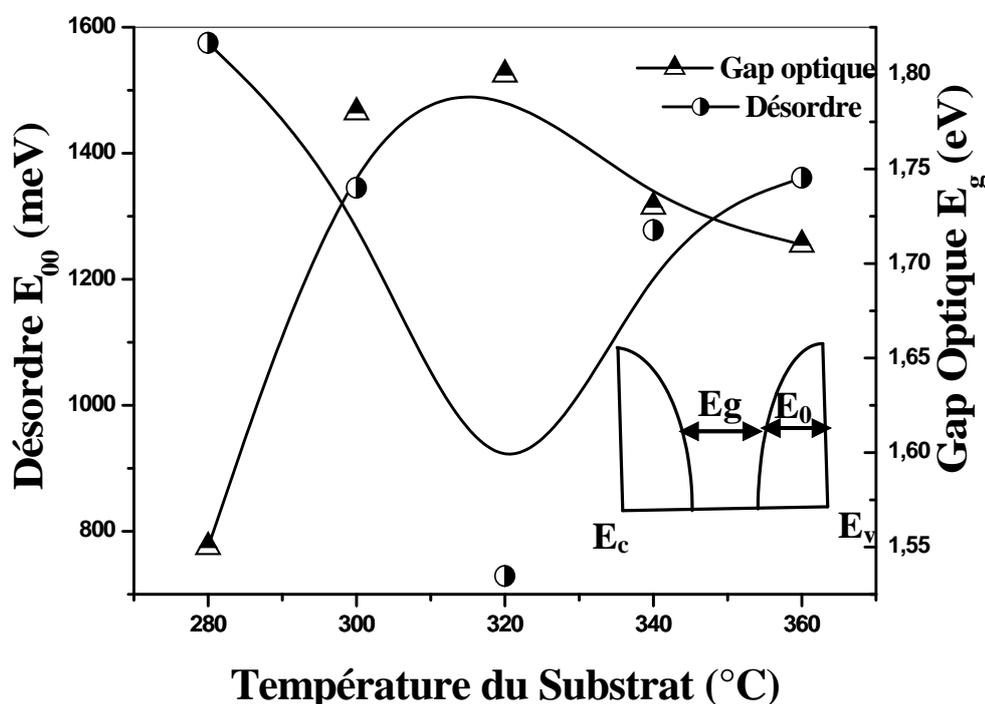
$$\alpha = \alpha_0 \exp(h\nu / E_{00}) \quad (1)$$

Où ( $E_{00}$ ) correspond à la largeur de queue de bande qui caractérise le désordre.

La figure IV.13 montre les variations avec la température du substrat du gap optique et du désordre pour les films du CZTS avec un temps de dépôt égal 15 min. on note que le gap optique et le désordre varient de manière inverse. Ceci suggère que le gap optique est

gouverné par le désordre dans les films. Comme il est montré sur l'insert de la figure IV.13, une diminution dans la largeur des queues de bandes cause une augmentation dans le gap optique.

La notion du désordre associée à l'absorption de la queue de bande et sa corrélation avec le gap optique a été présentée en premier temps, dans les films minces du silicium amorphe [23]. Cette notion a été étendue récemment aux semi-conducteurs à gap direct comme le ZnO [24, 25]. Il y'a une tendance tout à fait semblable dans la corrélation entre le gap optique et la variation du désordre.

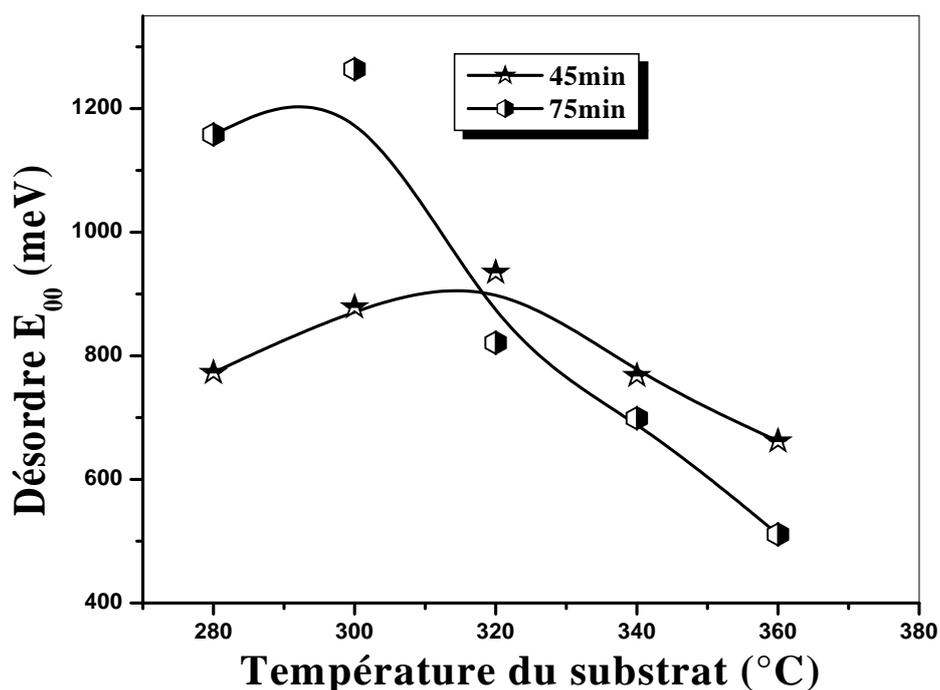


*Figure IV.13 : Variation du gap optique et désordre en fonction de la température du substrat pour un temps de dépôt égale à 15 min.*

En effet, la relation entre la largeur de la queue de bande (désordre) et le gap optique dans nos films minces de CZTS est valide comme c'est le cas dans le silicium amorphe. On remarque une diminution du désordre avec l'augmentation de la température de substrat jusqu'à une température de 320 °C. Au-delà de 320 °C jusqu'à 360 °C on remarque une augmentation du désordre ; ceci est dû à l'accroissement de la vitesse de croissance.

Sur la figure IV.14, nous avons rapporté la variation du désordre en fonction de la température de substrat avec un temps de dépôt est égal 45 min et 75 min. Comme on peut le

voir, dans le deux cas, le désordre commence par croître avec la température puis diminue à partir d'une certaine température. La température de changement de comportement est égale à 300 °C pour les films préparés à 75 minutes et à 320 °C pour les films préparés à 45 min. Cependant, à partir de 320 °C le désordre dans les deux films est proche ; il décroît avec l'augmentation de la température de substrat, indiquant aussi une meilleure réorganisation des constituants de ces films comme ; ce qui corrobore avec les observations MEB.

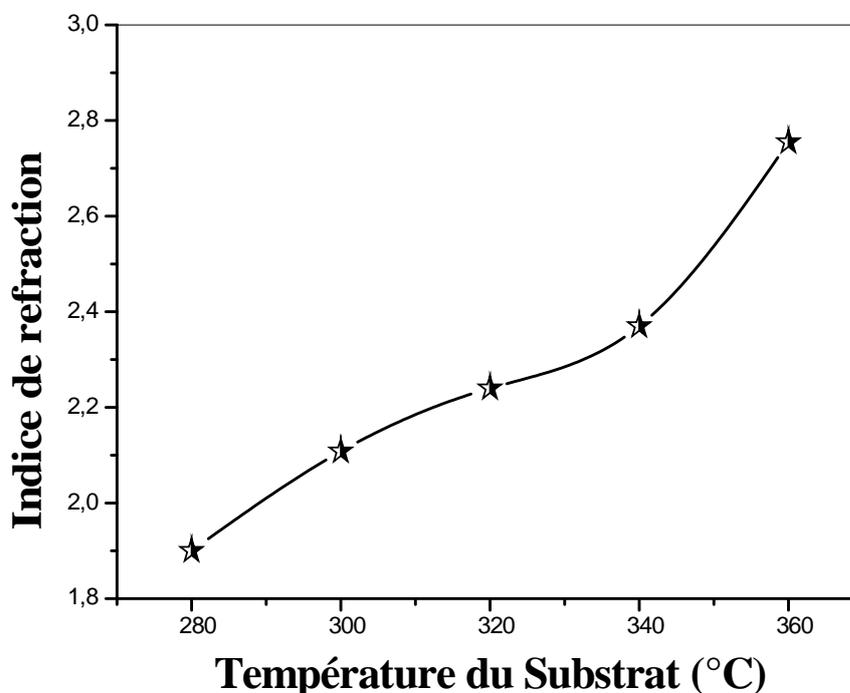


*Figure IV.14 : Variation du désordre en fonction de la température de substrat pour deux temps de dépôt (45 min et 75 min).*

#### IV.1.4.2 : Indice de réfraction

Les échantillons ont été également analysés par la technique de l'ellipsométrie afin d'obtenir des informations sur l'évolution de l'indice de réfraction ( $n$ ) en fonction de la température de substrat. Nous avons rapporté sur la figure IV.15 la variation de l'indice de réfraction en fonction de la température du substrat. On remarque que les valeurs de l'indice de réfraction augmentent avec la croissance de la température du substrat. Cette augmentation de l'indice de réfraction est due à la densification des films élaborés et à l'amélioration de leur

structure cristalline. Ceci est en accord avec les résultats précédents obtenus par les caractérisations XRD et la morphologie de la surface (SEM) qui indique l'amélioration de la structure des films avec l'augmentation de température du substrat.



*Figure IV.15: Variation de l'indice de réfraction avec la température de substrat des films CZTS avec un temps de dépôt égal 45.*

#### IV.1.5 : Photoluminescence

Le spectre Photoluminescence (PL) obtenu dans un film préparé avec un temps de dépôt de 45 min et une température de 320 °C représentés sur la figure IV.16. Comme on peut le voir, un large pic d'émission localisé à 1.27 eV a été observé. Il est assigné à l'émission paire du (DAP: qui a pour origine la transition d'un niveau puge donneur proche de la bande de conduction vers un niveau puge accepteur proche de la bande de valence). Ce pic a été observé par plusieurs auteurs [26-28]. Sur la même figure on observe un petit pic localisé à 1.75 eV provient de la phase du Stannate de Zinc  $ZnSnO_3$ , étant donné que l'énergie de cette émission est plus grand que le gap optique de CZTS. Nous notons que cet intense pic d'émission est parfaitement symétrique. Cependant un bon nombre d'auteurs ont noté la dissymétrie dans ce pic d'émission [27, 29, 30,31].

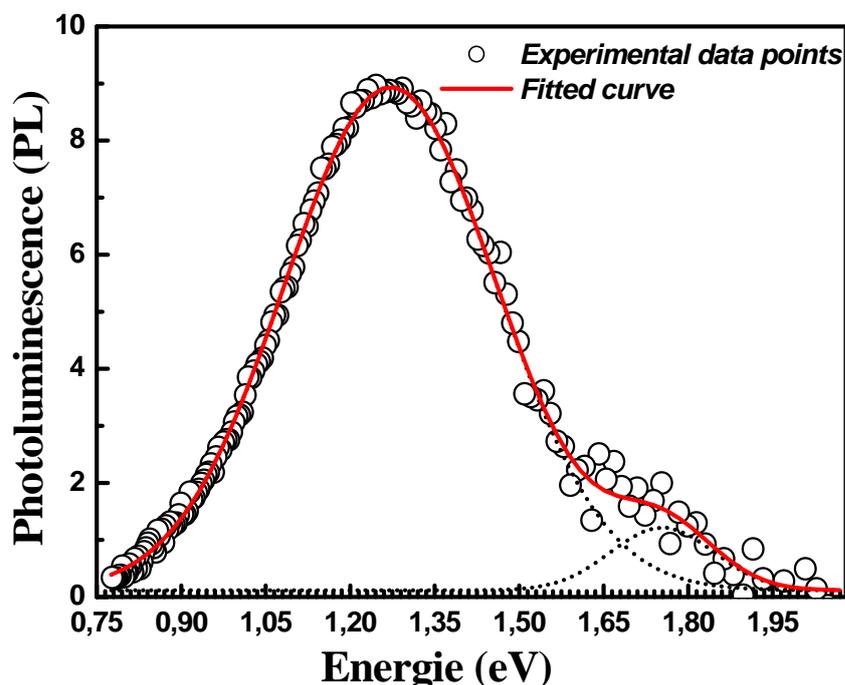


Figure IV.16 : Spectre PL typique d'un film CZTS déposé à 320°C pendant 45 min.

#### IV.1.6 : Propriétés électriques

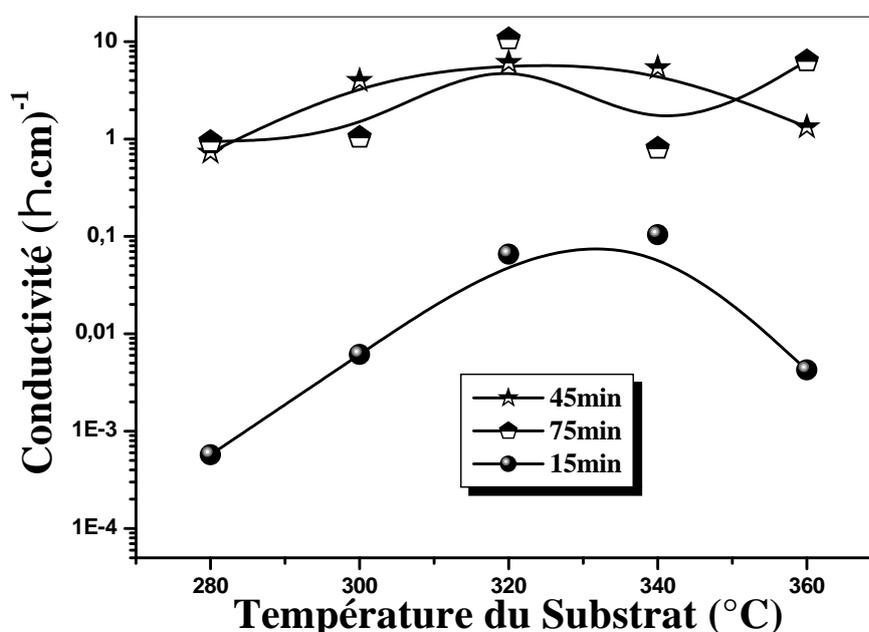
Les propriétés électriques des couches minces de CZTS sont d'un intérêt considérable pour plusieurs applications industrielles telles que les cellules solaires (comme une couche absorbante). Parmi ces propriétés on cite la conductivité électrique comme étant le paramètre le plus important.

##### a) Conductivité électrique

Dans cette partie, nous avons étudié à l'obscurité la variation de la conductivité électrique des couches minces élaborées de CZTS pour différents temps de dépôts (15 min, 45 min et 75 min) en fonction de la température de substrat (figure IV.17). À faible temps de dépôt (15 min), la conductivité est faible par rapport à sa valeur dans les films déposés à des temps plus élevés (45 min et 75 min). La différence est de l'ordre de 3 décades. La variation de conductivité électrique avec la température du substrat a une forme d'une cloche, elle augmente avec la température du substrat, passe par un maximum à  $T_s = 320$  °C, puis diminue. Il faut noter que l'effet de température du substrat est plus sensible dans les films

déposés à faible temps. Cette différence est due à celle des épaisseurs des films. Les films minces contiennent plus de défaut que les films épais. Ceci explique la faible valeur de la conductivité électrique mesurée dans les couches déposées à 15 min. par rapport à celle déposées à des temps plus élevés. Ces derniers ont une conductivité comprise entre de 0.8 à  $10 \text{ (ohm.cm)}^{-1}$ . Sandraja et al [15], ont trouvé les mêmes valeurs de la résistivité électrique qui varie de 2 jusqu'à 0.02 (ohm.cm) pour les couches de CZTS élaborés à partir de la technique Spray. Cependant, d'après la littérature [10] les valeurs de la conductivité électrique mesurée dans nos films sont plus élevées. Selon les travaux de Nakayama et al [10], la valeur de la conductivité électrique est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ (ohm.cm)}^{-1}$  pour un film préparé à partir de CZTS avec une structure kesterite déposé par la technique de sulfurisation pour une température égale à 550 °C. Liu et al de leur côté [32], ont rapporté une valeur de la conductivité de  $0.18 \text{ (ohm.cm)}^{-1}$  pour un film de CZTS déposé par la technique de pulvérisation. Les valeurs élevées de la conductivité électrique de nos films CZTS sont dues probablement à la réduction du taux de cuivre dans la composition des films. Par ailleurs, les valeurs élevées de la conductivité peuvent être aussi dues à la présence de la phase du stannate du Zinc.

Il est bien connu que les oxydes du type perovskite tels que  $\text{ZnSnO}_3$ ,  $\text{SrSnO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  sont des matériaux transparent conducteurs, ils sont caractérisés par un large gap et une grande conductivité électrique due à la grande mobilité de l'électron [33].



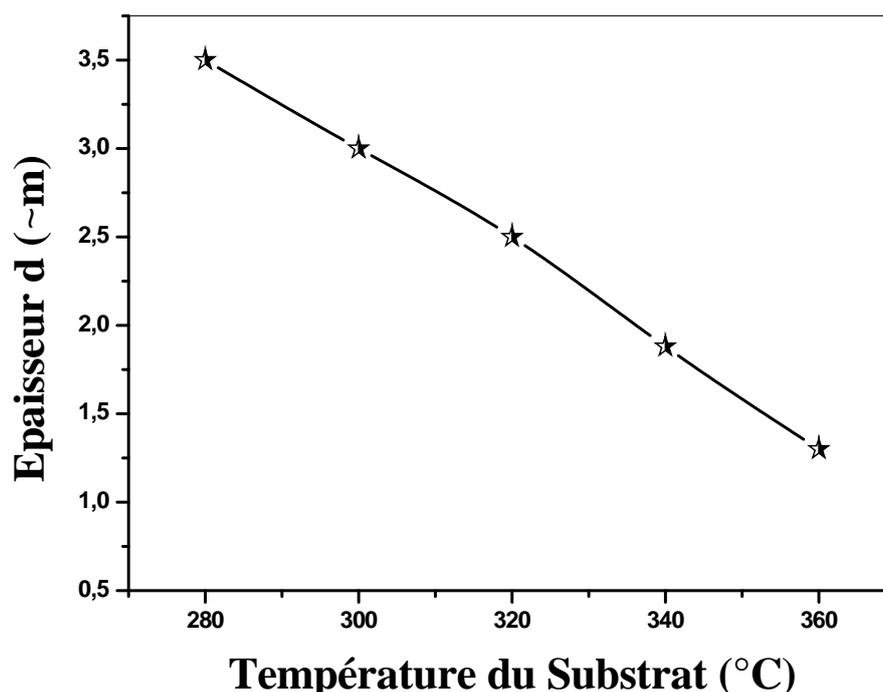
**Figure IV.17 :** Variation de la conductivité électrique à l'obscurité en fonction de la température du substrat pour les trois temps de dépôt.

**IV.2 : La deuxième série d'échantillons (source de Zinc: Chlorure)**

La deuxième série des films étudiés a été préparée en variant la température de substrat de 280 à 360 °C avec un temps de dépôt fixe égal à 45 min et en utilisant Chlorure de Zinc comme source de Zinc.

**IV.2.1 : Cinétique de croissance**

La figure IV.18, représente la variation de l'épaisseur des films CZTS en fonction de la température du substrat. Comme on peut le voir la variation de l'épaisseur des films d'une manière linéaire diminue avec l'augmentation de la température du substrat. Ceci en contradiction avec ce qui est généralement admis à savoir que, l'augmentation de la température favorise l'augmentation de la vitesse de croissance des films en activant les réactions chimiques qui les forment. La décroissance de l'épaisseur, dans notre cas, peut avoir comme origine la densification du film suite à l'augmentation de la température. Ce qui est accord avec l'analyse DRX qui confirme l'amélioration de la structure cristalline des films. Tanaka et al [34], ont rapporté aussi une réduction des films CZTS avec l'augmentation de la température du substrat, ils ont interprété aussi ce comportement par la densification du film. En revanche dans le cas des films préparés à partir de l'acétate de Zinc nous avons noté une augmentation de l'épaisseur du film avec la température du substrat, cette différence dans le comportement entre les deux précurseurs provient du fait que l'acétate de Zinc a une plus faible enthalpie de dissociation par rapport au Chlorure de Zinc. En effet les valeurs des enthalpies de dissociation pour l'acétate et le Chlorure de Zinc sont respectivement 0.1 et 30 Kcal/mol par conséquent l'acétate de Zinc se dissocie 300 fois plus rapidement que le Chlorure de Zinc ce qui explique les faibles des épaisseurs obtenues dans les films déposés à partir du Chlorure de Zinc.

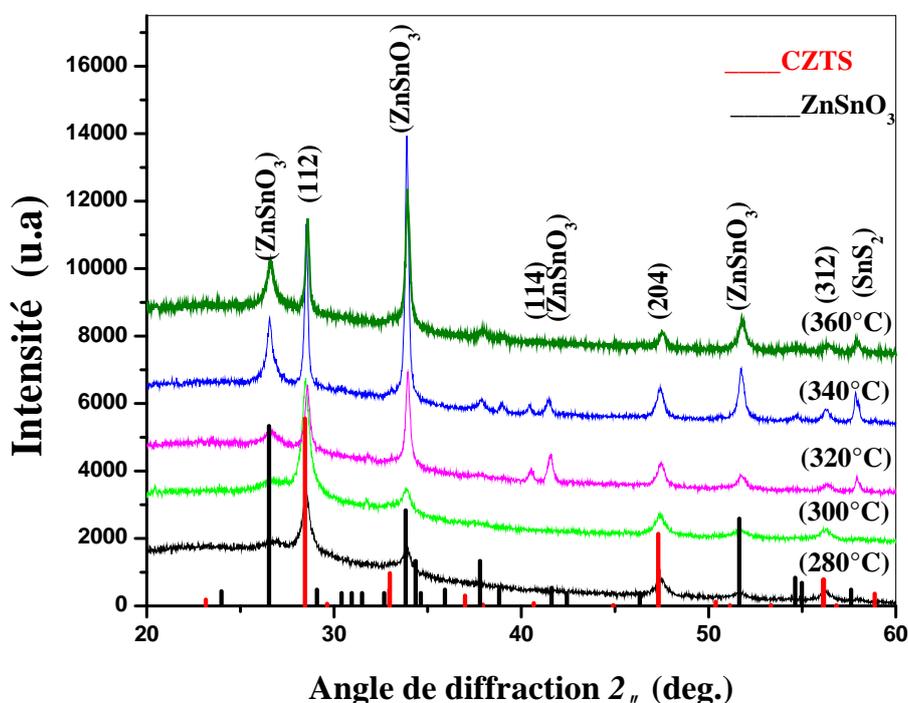


*Figure IV.18 : Influence de la température du substrat sur l'épaisseur pour un temps de dépôt égale à 45 min.*

#### IV.2 .2 : Propriétés structurales

Les spectres de diffraction des rayons X des films CZTS de la deuxième série sont présentés sur la figure IV.19. Ces spectres contiennent des pics de diffraction localisés aux angles  $28,6^\circ$ ,  $47,45^\circ$  et  $56^\circ$  sont identifiés, à l'aide des fiches ASTM aux plans de diffraction (112), (220) et (312) respectivement émanant de la phase Kasterite du CZTS. Nous notons, tout comme dans le cas de la première série que le plan (112) est le plan d'orientation préférentielle du à sa relative large intensité par rapport aux deux autres. L'ensemble des auteurs ont aussi noté l'orientation préférentielle de ce plan, ceci suggère que ce plan doit avoir une faible énergie de formation ; comme dans le cas du plan (200) pour le cas des films ZnO [35]. Un autre fait caractéristique des films de cette série est la présence d'une phase secondaire Stannate du Zinc ( $\text{ZnSnO}_3$ ) dont la composition augmente avec la température du substrat au détriment du CZTS. A haute température nous notons aussi la présence d'une phase  $\text{SnS}_2$ . Ce résultat est en contradiction avec qui est généralement admis que l'élévation de la température du substrat est accompagnée par la réduction des phases secondaires. La même remarque a été notée aussi dans les films de la première série. Ceci peut provenir du fait que les conditions utilisées dans notre cas sont dans les films. La réduction de la condition

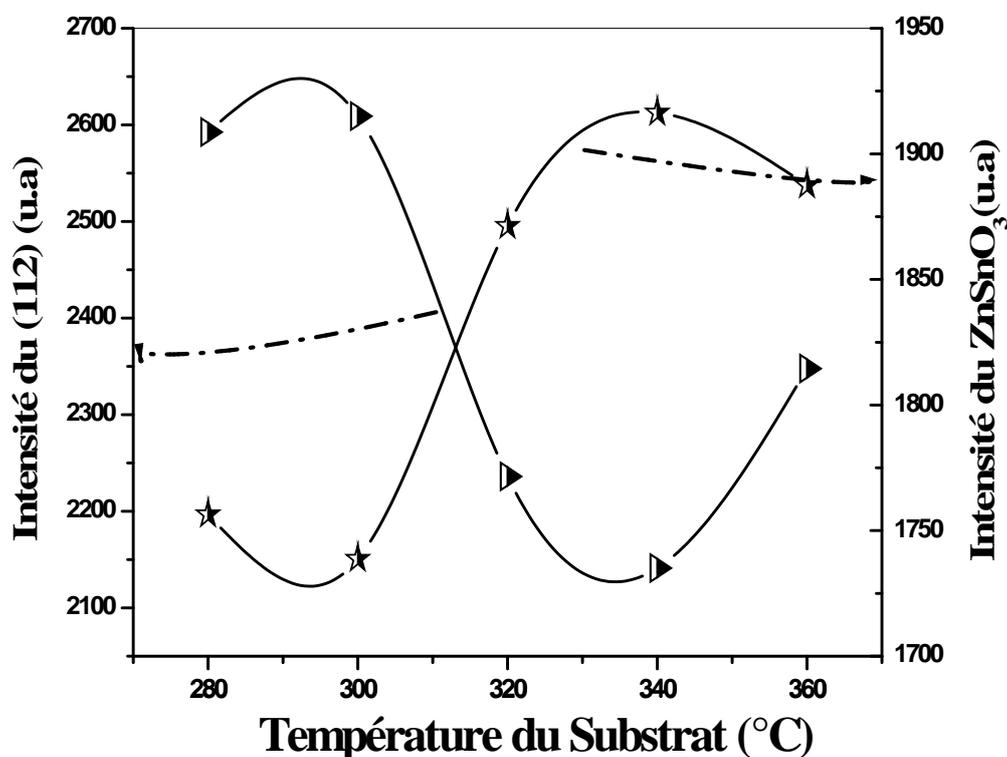
ayant une faible concentration Cu et riche Zn et Sn. Cette composition a été trouvée un pic de diffraction relatif au CZTS est due à la réduction de l'épaisseur des films (figure IV.18). Par contre l'augmentation du pic de diffraction de la phase Stannate du Zinc ( $\text{ZnSnO}_3$ ) ne se traduit pas par l'augmentation de celle-ci par rapport au CZTS, mais tout simplement à l'augmentation de la taille des cristallites avec la température du substrat. De plus, l'augmentation rapide des grains de la phase Stannate du Zinc conduit que l'énergie d'activation de la croissance des grains de celle-ci est plus importance que dans le cas des films CZTS. La dominance du CZTS est justifié par le fait que le gap optique et les mesures électriques indiquent que les films à haute température demeurent CZTS vue que la phase  $\text{ZnSnO}_3$  est une Perovskite ayant un large gap et une large conductivité.



**Figure IV.19 :** Spectres de diffraction des rayons X des couches  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  en fonction de la température du substrat pour un temps de dépôt de 45 min.

La figure IV.20 représente l'évolution de l'intensité du pic de diffraction (112) relatif au CZTS et l'intensité du pic de la phase secondaire  $\text{ZnSnO}_3$  en fonction de la température de substrat. On remarque que l'intensité du pic de diffraction (112) relatif au CZTS et l'intensité du pic de la phase secondaire  $\text{ZnSnO}_3$  varient de manière inverse. Une diminution de l'intensité du plan (112) est accompagné par une augmentation de l'intensité du pic relatif à  $\text{ZnSnO}_3$  avec l'augmentation de la température de substrat à partir 300 °C jusqu'à une

température de 340 °C. Ce comportement peut être expliqué par le changement de la structure des films élaborés en fonction de la température. Selon les travaux de Lu et al [36], l'augmentation de la température de recuit (350 °C pour 60 min) conduit à une modification de la structure kesterite qui devient wurtzite.



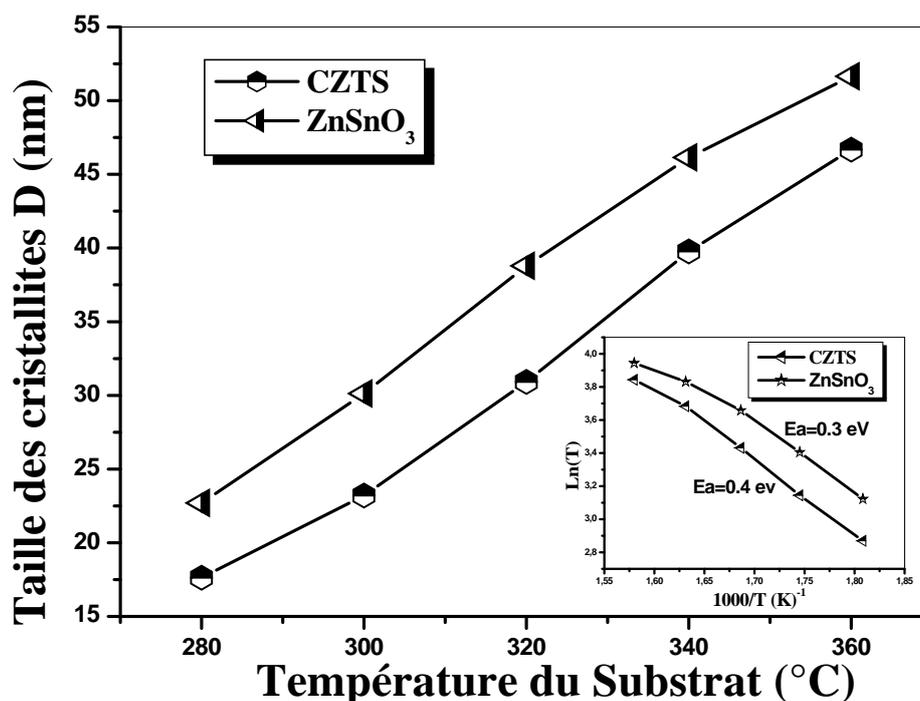
*Figure IV. 20 : La variation de l'intensité du pic de diffraction (112) relatif au CZTS et l'intensité du pic relatif à ZnSnO<sub>3</sub> en fonction de la température de substrat.*

#### IV.2.2 .1 : La taille des cristallites et les déformations

La détermination de la taille des cristallites "D", et les déformations "ε" dans les films de CZTS a été effectuée en utilisant les spectres de diffraction des rayons X. Les paramètres structuraux calculés sont présentés dans le tableau IV. 1.

| <i>Echantillons</i> | <i>Température du substrat <math>T_s</math> (°C)</i> | <i>Epaisseurs <math>d</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</i> | <i>Taille de cristallites <math>D</math> (nm)</i> | <i>Déformation (<math>10^{-3}</math>)</i> |
|---------------------|--|---|---|---|
| 1                   | 280  | 3.5   | 17.63   | 5.919                                     |
| 2                   | 300  | 3   | 23.21   | 5.835                                     |
| 3                   | 320  | 2.5   | 30.92   | 4.360                                     |
| 4                   | 340  | 1.88  | 39.77   | 3.041                                     |
| 5                   | 360  | 1.33  | 46.68   | 2.907                                     |

*Tableau IV.1 : Paramètres structuraux des couches minces de CZTS déposées à différentes températures du substrat.*



*Figure IV. 21 : La variation de la taille des cristallites du CZTS et la taille des cristallites de la phase secondaire ZnSnO<sub>3</sub> en fonction de différentes températures du substrat.*

La figure IV.21 représente l'évolution de la taille des cristallites du CZTS et la taille des cristallites du ZnSnO<sub>3</sub> en fonction de différentes températures du substrat. On observe que la taille des cristallites du ZnSnO<sub>3</sub> est supérieure à celles de la taille des cristallites du CZTS

avec l'augmentation de la température du substrat. Sur la même figure nous avons rapporté la variation de la taille en fonction de l'inverse de la température afin de déduire l'énergie d'activation de la croissance cristalline de chaque phase, comme on peut le voir la phase Stannate du Zinc a la plus faible énergie d'activation (0.3 eV). Ceci se traduit par une formation plus facile de cette phase par comparaison au CZTS qui a une énergie d'activation plus élevée (0.4 eV). Ceci justifie les grandes tailles des cristallites mesurées dans la phase Stannate du Zinc.

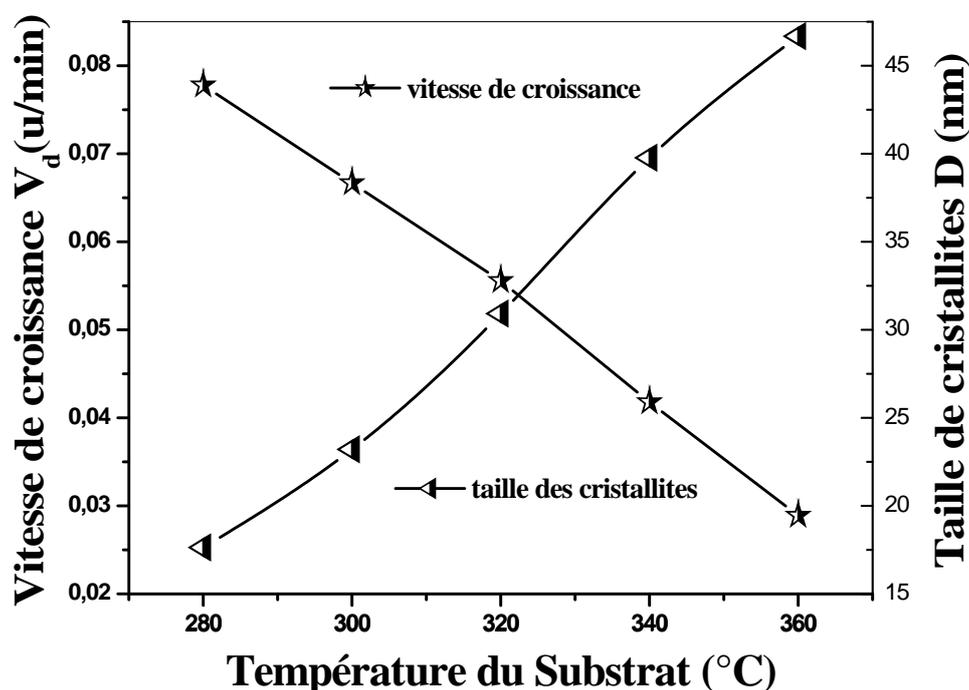


Figure IV.22: Evolution de la taille des cristallites et de la vitesse de croissance des films CZTS avec la température du substrat.

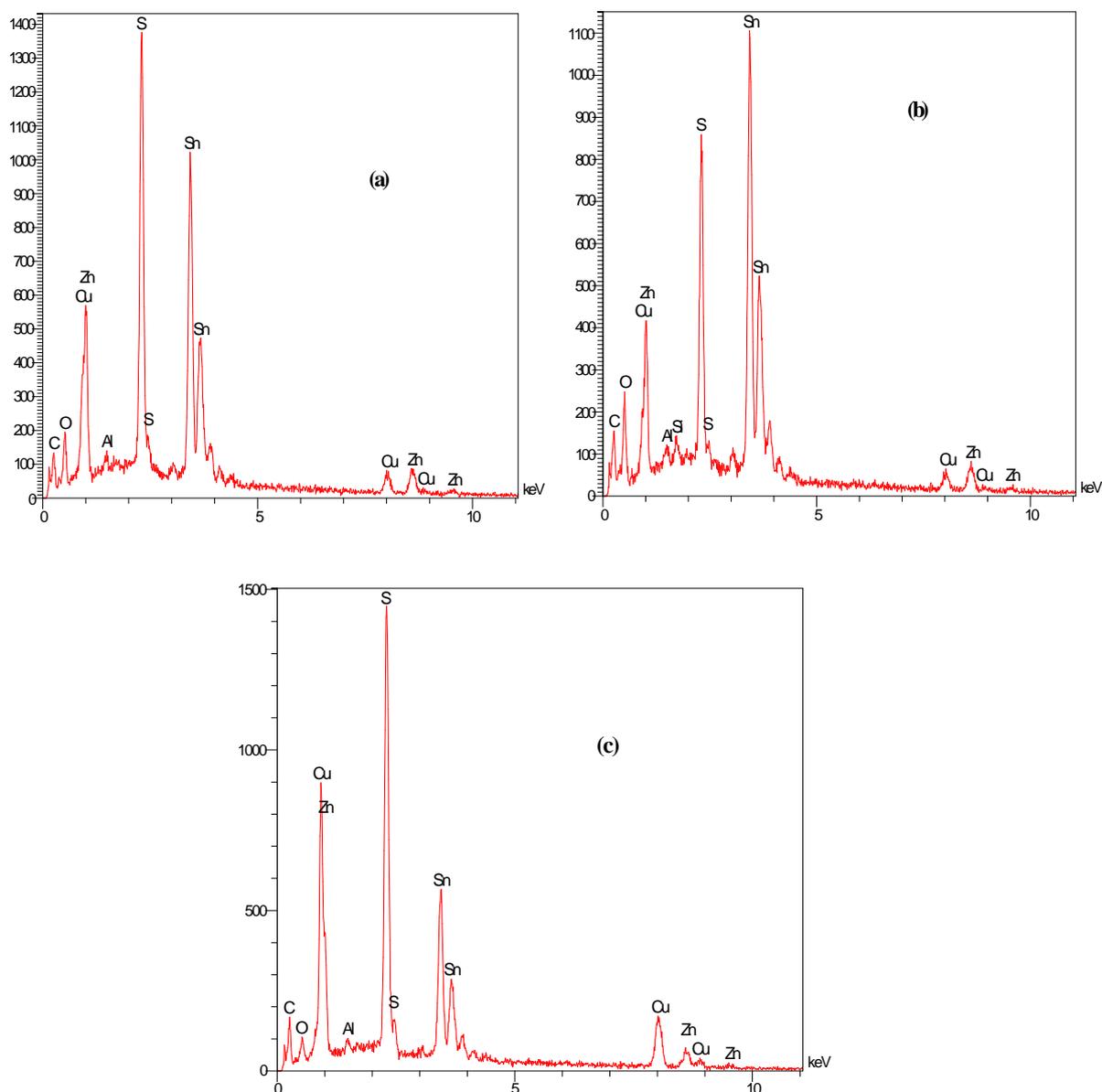
Sur la figure IV.22, on rapporte la variation de la vitesse de croissance des films et la taille des cristallites en fonction de la température du substrat. Comme on peut le constater la taille des cristallites évolue dans le sens inverse de la vitesse de croissance. L'augmentation de la taille des cristallites est due d'une part à l'élévation de la température du substrat qui donne une mobilité des espèces sur le substrat durant la croissance du film. Cette mobilité permet la formation des gros germes durant la phase de nucléation et par suite l'obtention de gros grains. D'autre part, l'augmentation de la taille des cristallites est parfait accord avec la

réduction de la vitesse de croissance car à faible vitesse de croissance les espèces ont suffisamment un temps de former de gros amas de matière et une meilleure condensation.

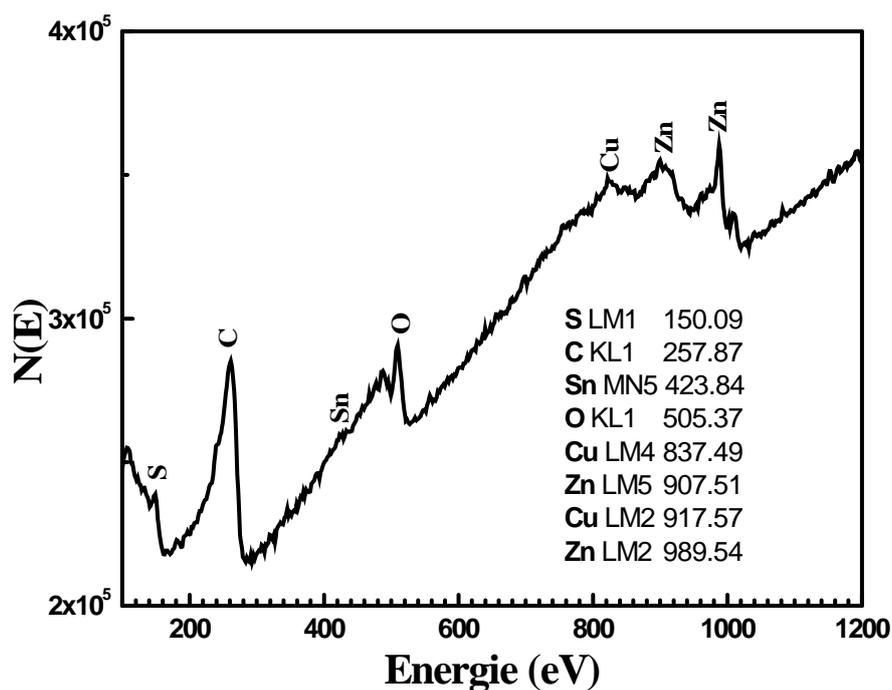
### IV.2.3 : Composition et morphologie

#### 1. La composition des films

Sur les figures IV.23 (a, b, c) et la figure IV.24, nous avons rapporté les spectres EDS et AES typique obtenu dans les films. On constate, la présence de tous les éléments Cu, Zn, Sn et de S du précurseur. On remarque également, la présence d'autres éléments dans le spectre provenant du verre formant le substrat.

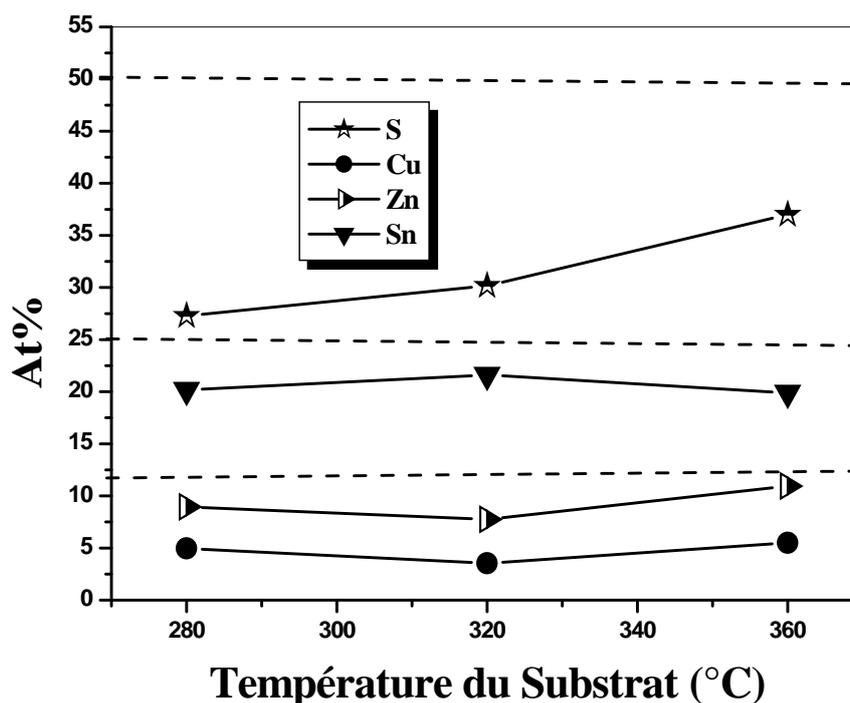


**Figure IV.23 :** Spectre EDS typique d'un film CZTS déposé pour un temps de dépôt de 45 min avec différentes températures de substrat : (a) 280 °C, (b) 320 °C et (c) 360 °C.



**Figure IV.24:** Spectre AES typique d'un film CZTS déposé à 320 °C pendant 45.

Nous avons tracé, sur la figure IV.25, le pourcentage atomique des différents éléments présents dans les couches CZTS en fonction de la température du substrat. Comme on peut le voir sur la figure IV.25, les éléments métalliques ont la plus faible teneur dans les films ; cependant la teneur du Zn est plus élevée que celle du Cu ; presque dans un rapport de 2 quelque soit la température du substrat. Par ailleurs les films sont en éléments chalcogènes Sn et S avec une richesse en S. La forte teneur en Zn par rapport au Cu explique l'apparition des phases parasites  $ZnSnO_3$  et la richesse en chalcogènes explique la formation de  $SnS_2$ . Cao et al [6], ont trouvé le même rapport de composition chimique dans des couches minces de CZTS (Cu:Zn:Sn:S=24:12:15:49). D'après la littérature [6] les films CZTS ayant une composition riche en Zn et pauvre en Cu permettent d'obtenir des cellules solaires avec un rendement élevé.



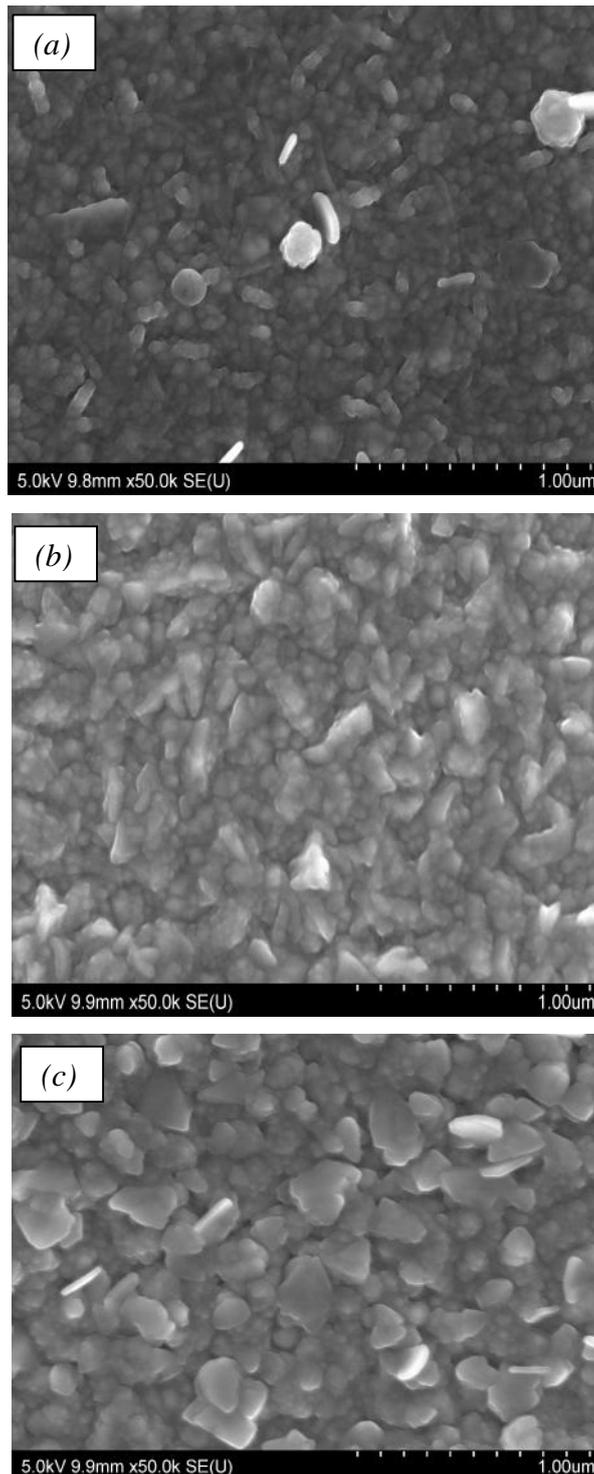
*Figure IV.25 : Pourcentage atomique des couches minces CZTS en fonction de la température du substrat.*

## 2. Morphologie des Films

L'observation des surfaces des films en microscope électronique à balayage permet à la fois de vérifier l'homogénéité des films, la forme des grains et des agrégats ainsi que l'analyse qualitative des couches.

Les images du MEB des films déposés à 280 °C, 320 °C et 360 °C sont représentées respectivement sur la figure IV.26 (a-c). La surface du film déposé à 280 °C (figure IV.26 (a)) montre un fond homogène et peu dense, avec une distribution non homogène et des grains avec des petites tailles de l'ordre de 0.5  $\mu\text{m}$ .

Les films déposés à 320 °C et 360 °C (figure IV.26 (b, c)) présentent des surfaces uniformes, compactes et homogènes avec des tailles de 1.5 et 2  $\mu\text{m}$  d'environ. Ceci suggère que, les couches deviennent plus homogènes et la taille des grains plus larges avec l'augmentation de la température du substrat.



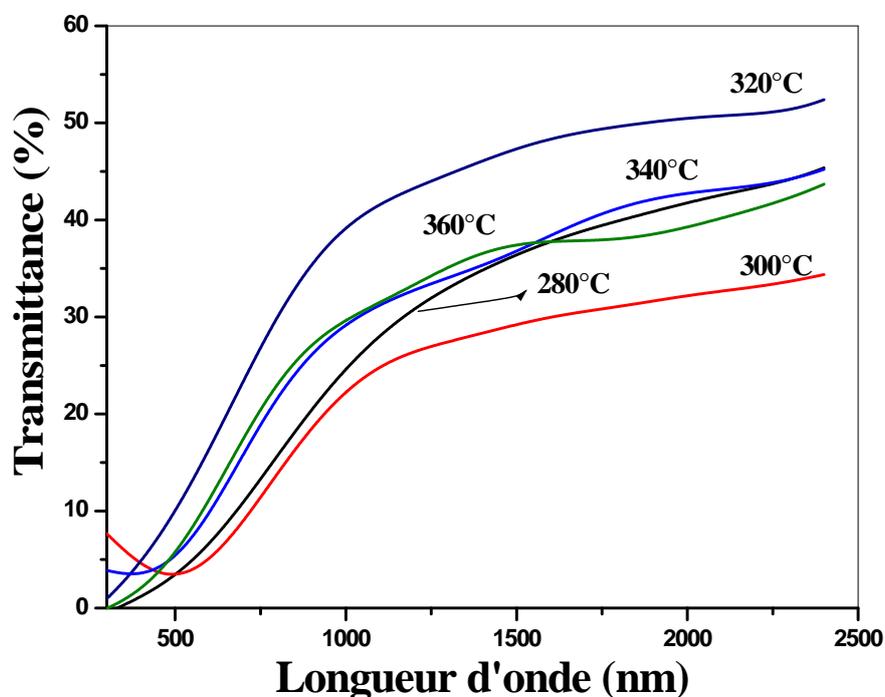
*Figure IV.26 : Image MEB prise dans le cas d'un film CZTS déposé à 45 min à des températures différentes: (a) 280 °C (b) 320 °C et (c) 360 °C.*

#### **IV.2 .4 : Propriétés optiques**

Sur la figure IV.27, nous avons illustré la courbe de transmission optique en fonction de la longueur d'onde pour les films élaborés à différentes températures du substrat. Pour tous

les films, nous constatons une décroissance rapide de la transmission au voisinage de la bande d'absorbance. Cette décroissance que les films CZTS obtenus sont des semi-conducteurs à gap direct qui est d'environ 1.5 eV.

Sur la même figure IV.27 on peut remarquer également, pour des températures très élevées (340 °C jusqu'à 360 °C) on observe l'existence des franges d'interférences. Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les deux interfaces du film. Ce qui nous laisse conclure que, les hautes températures du substrat conduit à une surface homogène et lisse. Ce résultat est en bon accord avec les résultats du MEB (figure IV.8).

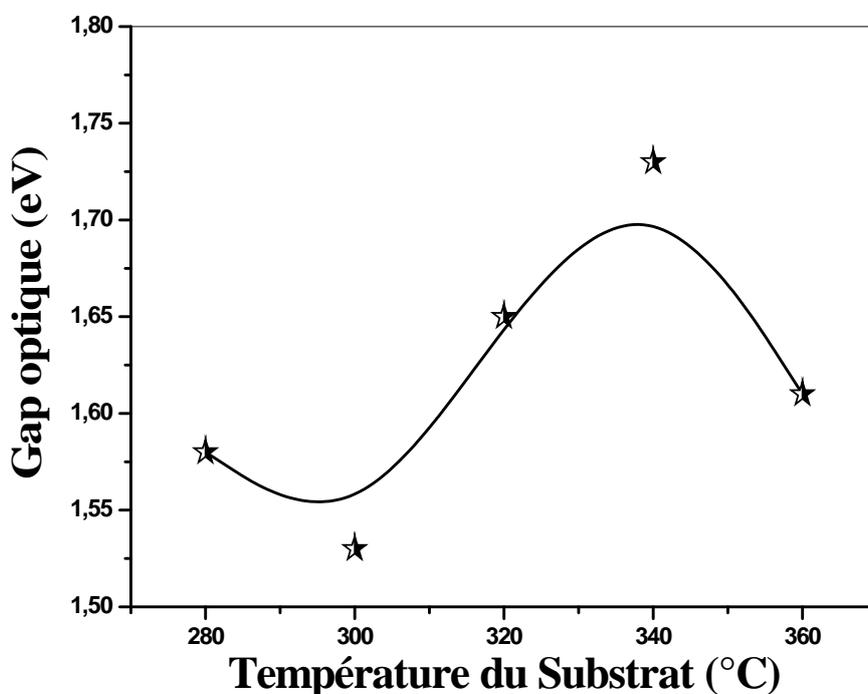


*Figure IV. 27 : Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde obtenus dans des films préparés à différentes températures du substrat avec un temps de dépôt de 45 min.*

### 1) Gap optique

La figure IV.28, montre la variation du gap optique en fonction de la température du substrat. Nous remarquons une augmentation du gap optique en fonction de la température du substrat qui tend vers un maximum pour une température de 340 °C, puis il décroît pour une température de 360 °C. Ce comportement est simulé à la variation de l'intensité du pic relatif

à  $\text{ZnSnO}_3$  (figure IV.20). Ceci suggère que la présence de la phase Stannate du Zinc élargi le gap du CZTS. D'autre part l'augmentation du gap peut être aussi expliquée en termes de la variation de la composition chimique des films spécialement la teneur en Cu. L'analyse EDS a révélé que nos films sont pauvres en Cu (figure IV.25), En effet, S.M. Pawar et al [37], ont noté que les films pauvres en Cu ont un gap qui peut atteindre 1.83 eV. De plus, à la température égale à 300 °C on obtient un faible gap de l'ordre de 1.5 eV. Les résultats obtenus sont en bonne concordance avec les valeurs publiées dans la littérature. Kamoun et al [2], ont rapporté que le gap optique de CZTS préparées par spray pyrolysis avec une source de chlorure de zinc est de l'ordre de 1.5 eV. Chan et al [38], de leur coté ont rapporté un gap optique de 1.49 jusqu'à 1.5 eV pour les couches de CZTS élaborées par la méthode d'électrodéposition à partir de chlorure de Zinc.

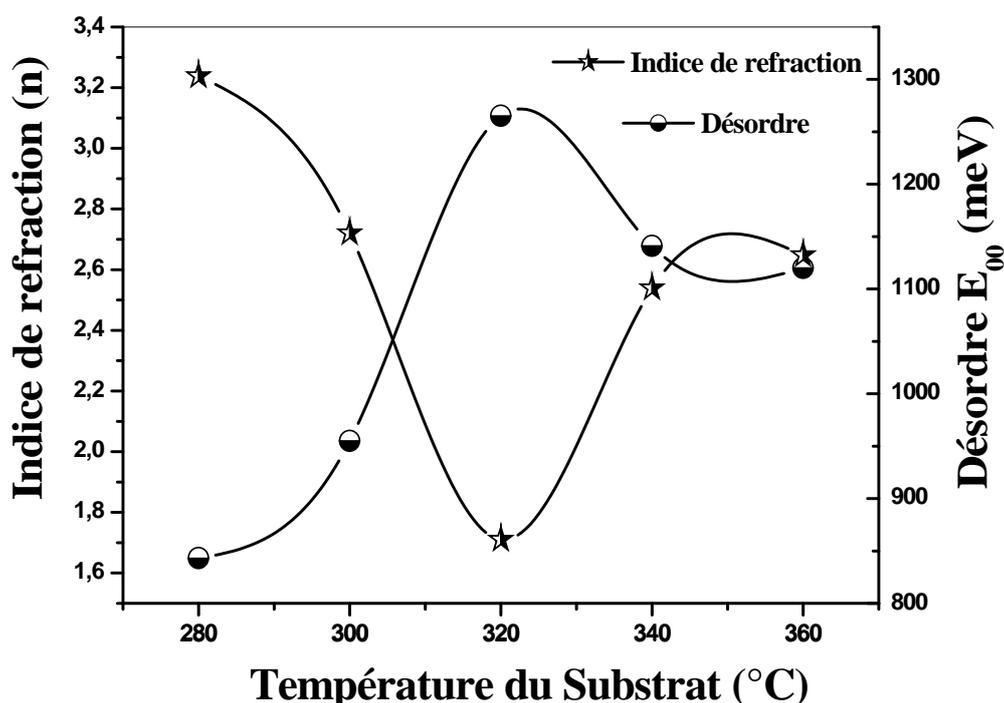


*Figure IV.28 : Variation du gap optique en fonction de la température du substrat pour un temps de dépôt de 45min.*

## 2) Indice de réfraction et désordre

La figure IV.29, montre la variation de désordre et celle de l'indice de réfraction pour les films du CZTS préparés à différentes températures du substrat. On observe que la variation de désordre est inverse à celle de l'indice de réfraction. L'influence de la température du substrat peut se diviser en deux gammes :

- (i) basse température  $T_s < 320$  °C, dans cette gamme l'élévation de la température du substrat est accompagnée par une augmentation du désordre et une réduction de l'indice de réfraction ce qui se traduit par une réduction de la densité du film ;
- (ii) haute température  $T_s > 320$  °C, dans cette gamme l'augmentation de la température du substrat permet une meilleure organisation du réseau du film ce qui est confirmé par la réduction du désordre et l'augmentation de l'indice de réfraction.



*Figure IV.29 : Variation du désordre et l'indice de réfraction en fonction de la température du substrat.*

#### IV.2 .5 : Photoluminescence

La figure IV.30, montre le spectre de Photoluminescence (PL) obtenu à partir d'un film préparé avec un temps de dépôt de 45 min et une température du substrat de 320 °C. On observe un large pic d'émission localisé à 1.27 eV le premier pic est associé à la paire de défaut donneur –accepteur DAP, cependant le second pic est à la phase du Stannate de Zinc ( $ZnSnO_3$ ) étant donné que son énergie est supérieure au gap optique du matériau CZTS.

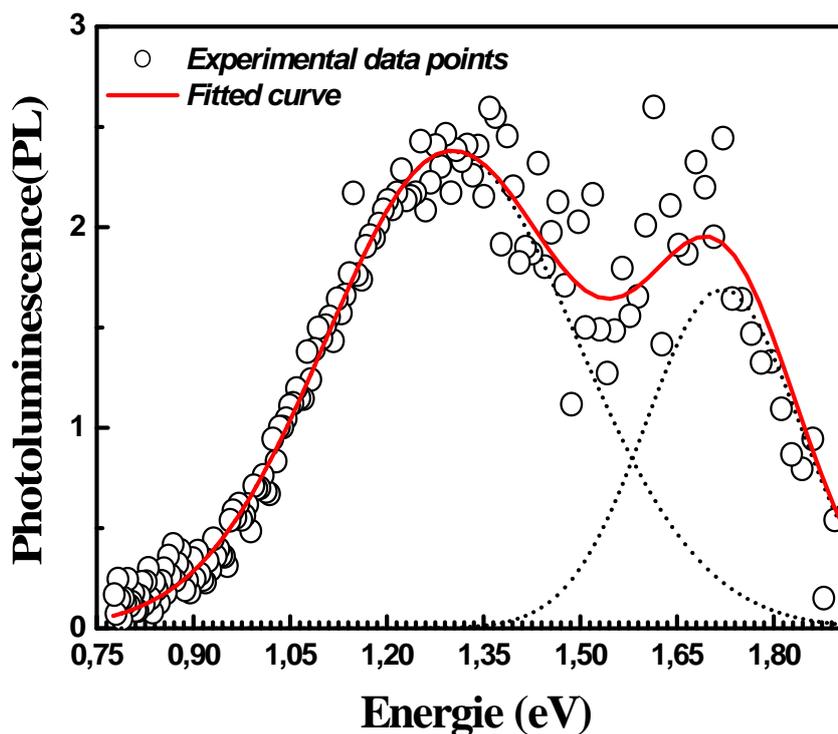
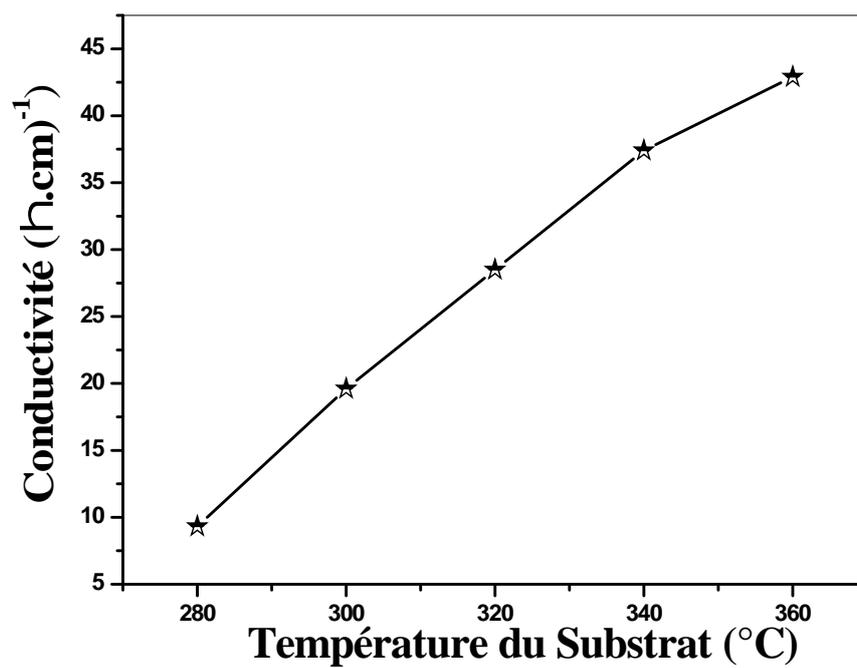


Figure IV.30: Spectre PL typique d'un film CZTS déposé à 320°C.

#### IV.2 .6 : Propriétés électriques

La figure IV.31, montre l'évolution de la conductivité électrique des films du CZTS en fonction des différentes températures du substrat. Comme on peut le voir la conductivité augmente avec la température de substrat. Elle varie presque de deux décades dans le domaine des températures étudié. Ce comportement est dû à l'augmentation de la taille des cristallites, qui cause l'augmentation de la mobilité des porteurs libres.



*Figure IV.31 : Variation de la conductivité électrique en fonction de la température du substrat.*

*Références bibliographiques du chapitre IV*

- [1] A.V. Moholkar et al Journal of Alloys and Compounds 509, 7439–7446, (2011).
- [2] N. Kamoun, H. Bouzouita, B. Rezig, “Fabrication and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by spray pyrolysis technique”, Thin Solid Films 515, 5949–5952, (2007).
- [3] K. Tanaka, N. Moritake, H. Uchiki, “Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurizing sol–gel deposited precursors”, Solar Energy Materials & Solar Cells.91, 1199–1201, (2007).
- [4] J.J. Scragg, P.J. Dale, L.M. Peter, G. Zoppi, I. Forbes, “New routes to sustainable photovoltaic : evaluation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  as an alternative absorber material”, Physical Status Solid b 245, 1772–1778, (2008).
- [5] J.J. Scragg, P.J. Dale, L.M. Peter, “Towards sustainable materials for solar energy conversion: preparation and photoelectrochemical characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, Electrochemistry Communications 10, 639–642, (2008).
- [6] Cao, Y. Shen, “A mild solvothermal route to kesterite quaternary  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticle”, Journal of Crystal Growth 94, 221-226, (2011).
- [7] T. Tanaka, A. Yoshida, D. Saiki, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, T. Yamaguchi, Thin Solid Films 518, S29,(2010).
- [8] F. Liu, Y. Li, K. Zhang, B. Wang, C. Yan, Y. Lai, Z. Zhang, J. Li, Y. Liu, Sol. Energy Mater. Solar Cells 94, 2431, (2010).
- [9] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and Su-Huai Wei, Appl. Phys. Lett. 94, 041903, (2009).
- [10] Norio Nakayama, Kentaro Ito Applied Surface Science 92, 171-175, (1996).
- [11] L. A. Goodman, *RCA Rev* 35, 613, (1974).
- [12] C. M. Lampert, Sol. Energy. Mater, 6- 11, (1981).
- [13] Y.B. Kishore Kumar, G. Suresh Babu, P. Uday Bhaskar, V. Sundara Raja, “Preparation and characterization of spray-deposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films”, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 93, pp. 1230–1237,(2009).
- [14] Kunihiro Tanaka, Yuki Fukui, Noriko Moritake, Hisao Uchiki Solar Energy Material & Solar Cells 95, 838–842, (2011).
- [15] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S. Wei, “Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, Appl. Phys. Lett. 96 021902, 3 pp, (2010).
- [16] T. Todorov, M. Kita, J. Carda, P. Escribano Thin Solid Films 517, 2541–2544,(2009).

- [17] H. Katagiri, Thin Solid Films, vol. 426, pp. 480–481, 2005.
- [18] Huiyang Gou, Faming Gao, Jingwu Zhang, Computational Materials Science 49 552–555, (2010).
- [19] S. Schorr, V. Riede, D. Spemann, Journal of Alloys and Compounds, vol. 414, pp. 26–30, (2006).
- [20] G. Suresh Babu, Y.B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar, Sundara Raja Vanjari, “Effect of Cu/(Zn+Sn) ratio on the properties of co-evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94, 221–226, (2010).
- [21] S. Nakamura, T. Maeda, T. Wada, “Electronic structure of stannite-type  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  by first principles calculations”, Phys. Status Solidi C 6, 1261–1265,(2009).
- [22] Van Heerden, P.Bhattacharya, R.S. Katiyar, Materials Science and Engineering B 103, 9-15, (2003).
- [23] A. Bougrine, A. El. Hichou, M. Abdou, J. Ebothie, A. Kuchouna, M. Troyon, Materials Chemistry and Physics. 80 (2003) 438- 445. Ecole polytechnique de Grenoble, (2007).
- [24] Ilcan S, Caglar Y, Caglar M and Demirci B, J. Optoelectron. Adv. Mater. 10, 2592, (2008).
- [25] Paul G K, Bandyopadhyay S, Sen S K and Sen S, Mater. Chem. Phys. 79, 71, (2003).
- [26] T. Tanaka, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, Phys. Stat. Solidi., 203, 2844, (2006).
- [27] K. Tanaka, Y. Miyamoto, H. Uchiki, K. Nakazawa, Phys. Stat. Solidi,203,2891,(2006).
- [28] Y. Miyamoto, K. Tanaka, M. Onuki, J.Appl. Phys., 47, 596,(2008).
- [29] M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok, E. Mellikov, Phys. Status Solidi A 205, 167,(2008).
- [30] Y. Miyamoto, K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, H. Uchiki, Jpn. J. Appl. Phys. 47(2008) 596.
- [31] K. Hönes, E. Zscherpel, J. Scragg, S. Siebentritt, Phys. B 404, 4949,(2009).
- [32] Fangyang Liu, Yi Li, Kun Zhang, Bo Wang, Chang Yan, Yanqing Lai, Zhian Zhang, Jie Li, Yexiang Liu, Solar Energy Materials & Solar Cells 94,2431–2434,(2010).
- [33] H. J. Fan, Y. Yang and M. Zacharias, J. Mater. Chem., 19, 885, (2009).
- [34] Tooru Tanaka , Takeshi Nagatomo , Daisuke Kawasaki, Mitsuhiro Nishio , Qixin Guo, “Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by hybrid sputtering”, Journal of Physics and Chemistry of Solids 66, 1978–1981,(2005).
- [35] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, App. Surf. Sci. 167, 243-246, (2000).

- [36] Xiaotang Lu, Zhongbin Zhuang, Qing Peng, and Yadong Li, “Wurtzite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Nanocrystals: A Novel Quaternary Semiconductor”, Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications This journal is (c) The Royal Society of Chemistry (2011).
- [37] S.M. Pawar, A.V. Moholkar, I.K. Kim, S.W. Shin , J.H. Moon , “Effect of laser incident energy on the structural, morphological and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films”, Current Applied Physics 10, 565, 569 (2010).
- [38] C.P. Chan, H. Lam, C. Surya, “Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films by electrodeposition using ionic liquids”, Solar Energy Materials & Solar Cells 94, 207–211, (2010).

# *Conclusion Générale*

## **Conclusion générale**

Notre étude a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des couches minces de CZTS par la technique, spray ultrasonique. Le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité de mise en œuvre, sa souplesse de combiner plusieurs composés et le non recours à un quelconque pompage.

L'objectif de ce travail est d'élaborer des couches CZTS et d'investiguer l'influence des paramètres de dépôt sur la cinétique de croissance, les propriétés optiques, structurales et électriques. Dans ce contexte, nous avons élaboré deux séries de dépôt de films avec différentes conditions : à savoir les variations de la température du substrat de 280 à 360 °C, du temps de dépôt (15 min, 45 min et 75 min) et de la nature du précurseur de Zinc (Acétate de Zinc et Chlorure de Zinc).

La première série a été préparée à partir d'acétate de zinc comme source de zinc. La synthèse des résultats de la caractérisation de cette série a donné :

- La variation de la vitesse de croissance des films de CZTS dépend du temps de dépôt. Le pic de diffraction (112) relatif à CZTS est amélioré par l'augmentation du temps.
- La cinétique de croissance du film passe par deux processus ou bien par deux types de réactions chimiques à basse et à haute température. La température de transition est sensiblement égale à 320 °C. A basse température l'énergie d'activation est égale à 0.16 eV tandis que celle à haute température est de 0.53 eV.
- Les résultats obtenus à partir de la caractérisation par diffraction des rayons X sur les films déposés ont montré la formation du matériau CZTS désiré avec ses diverses phases cristallines d'orientations suivant les directions (112), (200), (220) et (312) ou la première est la préférentielle. En général, la formation de ce matériau coexiste avec une phase secondaire du composé ternaire  $ZnSnO_3$ .
- L'augmentation du temps de dépôt et/ou de la température du substrat, est accompagnée par une augmentation de l'intensité du pic de diffraction (112). Ceci indique que la température du substrat et le temps de dépôt améliorent la cristallinité des films CZTS.
- La taille des cristallites s'élargit de 18 à 53 nm quand la température du substrat varie de 280 à 360 °C pour les trois temps de dépôt. Les films déposés à des temps élevés

tel que 75 min sont formés de cristallites de taille légèrement plus grande que celles des temps plus courts.

- La caractérisation optique sur la gamme du visible 380 à 800 nm a montré que nos films sont opaques avec une valeur de transmittance qui reste inférieure à 15%, ce qui traduit le caractère absorbant des couches CZTS. Pour un temps de dépôt égal à 15 min., la largeur de la bande interdite varie de 1,56 à 1,8 eV. Cette augmentation est due à la formation de la phase secondaire de ZnSnO<sub>3</sub>. Pour les temps de dépôt 45 min et 75 min la valeur du gap varie entre 1.4 et 1.6 eV, ce qui est comparable aux valeurs rapportées dans la littérature. On note que les meilleurs résultats du gap ( $E_g \sim 1,4$  eV) sont obtenus à 320 °C et pour un temps de dépôt de 45 min. Ce qui suggère que ces films sont un sérieux candidat pour leur utilisation comme couche absorbante dans les cellules solaires en couches minces.
- Les films obtenus sont riches en Zn et pauvre en Cu. Cette composition est souhaitée pour l'amélioration du rendement des cellules solaires à base de CZTS.
- Les mesures électriques ont montré que l'effet de la température du substrat est plus sensible dans les films déposés à faible temps.

Les résultats de la caractérisation de la seconde série des films préparés à partir du chlorure de zinc comme précurseur nous ont permis de conclure que:

- La diminution de l'épaisseur des films en fonction de la température du substrat évolue d'une manière linéaire. La réduction de l'épaisseur, a pour origine la densification du film suite à l'augmentation de la température.
- La caractérisation DRX montre la formation du matériau CZTS désiré avec des orientations suivant les directions (112), (200), (220) et (312). Nous avons noté la présence d'une phase secondaire de Stannate du Zinc (ZnSnO<sub>3</sub>) dont la composition augmente avec la température du substrat au détriment du CZTS et d'une phase SnS<sub>2</sub> à haute température.
- La taille des cristallites évolue dans le sens inverse de la vitesse de croissance.
- Un large gap optique varie de 1.56 à 1.73 eV et une conductivité électrique élevée.

Avec les mêmes conditions de température de substrat et du temps de dépôt, l'étude comparative des résultats des deux précurseurs nous amène à conclure que les couches obtenues à partir de l'acétate de Zinc possèdent de meilleures propriétés optiques, structurales et électriques. De plus, ont une composition plus riche en Zn et plus pauvre en Cu.

Afin de compléter cette étude nous projetons d'effectuer ce qui suit :

- ✚ Des mesures d'observations de la surface par AFM et surtout d'étudier la structure et le mode de croissance par MET.
- ✚ Les mesures par effet Hall : qui permettent de connaître la résistivité et surtout de déterminer la densité et la mobilité des porteurs dans les films. Il devient alors possible de lier les propriétés structurales et électriques.
- ✚ Explorer l'influence des autres paramètres de dépôt tels que : les concentrations des précurseurs dans la solution de départ tout en gardant la température de substrat égale à 320 °C.
- ✚ Elaborer des couches analogues par une autre méthode afin de comparer l'effet de la technique sur les propriétés des couches.

## **Bilan scientifique**

### **Publications internationales et nationales**

- **W. Daranfed**, M.S .Aida, N. Attaf, H. Rinnert and J. Bougdira, "Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films deposition by ultrasonic spray pyrolysis", Journal of Alloys and Compounds 542 (2012) 22–27.

Available on line at: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

- **W. Daranfed**, R. Fassi, A. Hafdallah, F. Ynineb, N. Attaf, M.S.Aida, L. Hadjeris, H. Rinnert and J. Bougdira, "Substrate effect temperature on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films deposited by ultrasonic technique", Journal of New Technology and Materials JNTM, Vol. 01, N°00 (2011)44-46.

Available on line at: <http://www.google.com/sites/jntmjournal>.

### **Communications internationales et nationales**

- **W. Daranfed**, N. Attaf, M.S.Aida, A. Hafdallah, "elaboration and characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films deposited by spray ultrasonique", First international conference on new materials and active devices on 23-25 May 2011, Oum El Bouaghi , Algeria.
- **W. Daranfed**, M.S.Aida N. Attaf, "Structural, optical and electrical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films deposited by ultrasonic spray method", International Conference on Nanomaterials and their Applications (CINA2012), 05-06 December 2012, Skikda, Algeria.

:

من بين العوامل المعيقة لتعميم استعمال الطاقة الشمسية ثمن واط من الكهرباء المنتجة باستعمال هذا النظام مقارنة بثمن واط من الكهرباء المنتجة بالطرق الأخرى. من بين الحلول المقترحة لخفض سعر من الكهرباء الخلايا الشمسية أو بالأحرى خفض كمية المواد المستعملة في صناعة الشرائح الرقيقة المكونة للخلايا الشمسية و رفع زمن حياتها. الثلاثية الرباعية على شكل شرائح رقيقة. من بين أنصاف النواقل الرباعية الأكثر استجابة لمعايير التطبيقات الكهروضوئية  $Cu_2ZnSnS_4$  . مجهودات جبارة بدلت من أجل تطوير تقنيات جديدة هذا النوع من أنصاف النواقل على شكل شرائح رقيقة . الذي هو فيلم جديد فيزيائية جيدة ( 1.6 1.4 ) كيب  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  بسبب التكلفة المنخفضة وسهولة المزج بين مختلف العناصر الكيميائية استعمالنا تقنية فوق الصوتية في تطوير CZTS.

عملية تحضير رقيقة بتقنية الرش، وإيداع ذات نوعية مقبولة عملية ومثلى . التجريبية المستعملة في هذه الدراسة هي أثر: كيميائي ( /كلوريد ) 280-360 درجة مئوية وزمن التحضير (15, 45, 75 دقيقة). الدراسات للفيلم المحضر CZTS أظهرت أن الأساسية الشروط التجريبية: أطيف DRX أظهرت أن ي تم الحصول عليها CZTS (112). قيمة تختلف بين 1.4 1.6 وترتيب هذه CZTS لاستخدامها الخلايا الشمسية. القياسات الكهربائية ناقلية تتراوح بين (0.7 – 6)  $\text{cm}^{-1}$  .

DRX خلية شمسية المقاومة الكهربائية

المفتاحية: CZTS

## **Abstract:**

Among the most promoter quaternary semiconductors for the thin film solar cells fabrication, the  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Our choice is oriented on the quaternary thin film  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) as a new film absorber with good physical properties (band gap energy from 1.4 to 1.6 eV with a large absorption coefficient over  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). In addition, whose impact on the environment is very harmful. This part is carried in order to optimize the different parameters and to understand the growth mechanism of films deposited by spray method. These layers are analyzed by various techniques of characterization of materials.

We have repaired a set of CZTS thin film with variable conditions such as substrate temperature, deposition time and salt of Zn source. The various deposited characterizations have shown that the fundamental properties depend on the deposition conditions. The XRD spectra have shown that films obtained from Zinc acetate have a coexistence of crystalline phase orientation CZTS preferentially along the direction [112] and a phase secondary  $\text{ZnSnO}_3$ . The value of the optic gap varies from 1.4 to 1.6 eV, one places the thin films of CZTS like a serious candidate for their use like absorbing layer in the cells solar in thin film. The electrical measurements indicated that the films conductivity varies in  $[0.7 - 6 ( \text{.cm})^{-1}]$ .

**Keywords :** CZTS, spray ultrasonic, DRX, solar cell, electrical conductivity.

## Résumé :

Parmi les semi-conducteurs quaternaires les plus promoteurs pour la fabrication des cellules solaires en couches minces,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) qui est un nouveau film absorbeur, dotés de bonnes propriétés physiques (énergie de bande interdite 1.4-1.6 eV avec un grand coefficient d'absorption plus de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). En raison de sa simplicité, son faible coût et surtout sa souplesse dans la combinaison de plusieurs composés chimiques. D'autre part, nous avons élaboré deux séries d'échantillons avec différents paramètres de dépôt afin d'optimiser ce dernier et comprendre également le processus de dépôt de couches minces par spray ultrasonique. Ces couches sont analysées par diverses techniques de caractérisation des matériaux.

Les paramètres expérimentaux explorés dans cette étude sont les effets de la source chimique de Zinc (acétate, chlorure), de la température de substrat (280-360°C) et du temps de dépôt (15,45 et 75min). Les diverses analyses des films CZTS déposés ont montrées que les propriétés fondamentales dépendent des conditions opératoires, les spectres de DRX ont montrés que les films obtenus à partir de l'acétate de Zinc présentent une coexistence d'une phase cristalline de CZTS d'orientation préférentielle suivant la direction (112) et une phase secondaire  $\text{ZnSnO}_3$ . La valeur du gap optique varie de 1.4 à 1.6 eV. Ce qui conduit que ces films sont un sérieux candidat pour leur utilisation comme couche absorbante dans les cellules solaire en couches minces. Les mesures électriques ont révélé que la conductivité électrique varie dans la gamme  $[0.7 - 6 (\text{.cm})^{-1}]$ .

**Mots clés:** CZTS, spray ultrasonique, DRX, cellule solaire, conductivité électrique.