

MINISTERE DEL'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLAB –BLIDA- 1-
FACULTE DE TECHNOLOGIE



MEMOIRE

Présenté au DEPARTEMENT DES ENERGIES RENOUVELABLES

Par : **DEGHRAR IMENE**

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN ENERGIES RENOUVELABLES

OPTION : CONVERSION PHOTOVOLTAIQUE

**THEME : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE FILMS MINCES DE CZTS
ÉLABORÉS PAR SPRAY PYROLYSE**

Soutenu le :04/10/2017

Devant le jury composé :

- (Dr Kermadi Salim Maitre de recherche B) promoteur
- (Mr Zougar Lyes Attaché de recherche)co-promoteur
- (Pr Hannane F) président
- (Dr Mazouz H Maitre de recherche A) examinateur
- (Dr Bedia A Maitre de recherche A) examinateur

2016-2017

REMERCIEMENTS

Ce travail à caractère expérimental a été réalisé dans le cadre de la préparation d'un mémoire de master en énergie renouvelables, a été réalisé au sein de la Division 'DDCS' du centre de Recherche en Technologie des Semi conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) , sous la direction du Mr. Salim KERMADI et que je remercie vivement pour toute l'aide qu'il m'a apportée durant toute la durée de préparation du présent mémoire.

Je tiens également à remercier Mr. L. ZOUGQAR Pour l'aide et les conseils qu'il m'apport en sa qualité de Co-promotrice du présent travail.

Tout comme je remercie l'ensemble du personnel du « centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique « C.R.T.S.E » pour l'aide qu'ils ont apportée durant la préparation du présent travail.

Mes plus vifs remerciements vont au pour Monsieur Pr Hannane.F Professeur USDB pour m'avoir fait l'honneur de présider du jurée de soutenance du présent mémoire.

Le remercie vivement Mme Dr Mazouz .H et Mme Dr Bedia .A pour l'honneur qu'ils m'ont fait en participant au jury en qualité d'examineurs.

Enfin, je souhaite exprimer toute ma gratitude à l'ensemble des enseignements personnes qui ont largement contribué à son aboutissement.

DÉDICACES

*A CELLE QUI ATTEND MON RETOUR A CHAQUE COUCHER DE SOLEIL, À CELLE QUI
M'A COMBLÉE D'AFFECTION, D'AMOUR ET DE TENDRESSE, ET QUI A VEILLÉE A
CÔTÉ DE MON BERCEAU POUR CONSOLER MES CRIS DE DOULEURS, ET QUI N'A
JAMAIS CESSÉ DE M'ENCOURAGER*

MA CHÈRE MÈRE

« « OMI » »

*A CELUI QUI FAIT LE PLUS BRAVE DES HOMMES, M'OUVRANT SES BRAS DANS LES
SOMBRES MOMENTS ET
M'AIDANT À ALLER DE L'AVANT VERS LE MEILLEUR, ET QUI MA TANT SOUTENU
MORALEMENT ET MATÉRIELLEMENT*

MON CHER PÈRE

« « ABI » »

A MES CHERS FRÈRES « « OMAR, MOUHAMED, MAAMAR » »

A TOUS MES AMIES : LYDIA, LOUBNA, MIMI, AMEL » »

A TOUT MES AMIS

AMON GROUPE PHOTOVOLTIQUE

A TOUS MES COLLÈGUES.

MES GRANDS PARENTS.

A TOUTE MA FAMILLE.

DE FERRA MENE

Sommaire

Résumé	
Liste de symbole	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Energie photovoltaïque et cellules en couche minces	3
I.1. Energies renouvelables	3
I.2. Le rayonnement solaire	3
I.3. Historique de l'effet photovoltaïque	5
I.4. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	6
I.5. Interaction rayonnement-matière	7
I.6. Les différentes caractéristiques d'une cellule solaire	8
I.6.1. Courant de court-circuit I_{sc}	8
I.6.2. Tension de circuit ouvert	9
I.6.3. Facteur de forme (FF)	9
I.6.4. Rendement de conversion	9
I.6.5. Puissance maximale P_m	9
I.7. Les différents types de cellules solaires	10
I.7.1. Cellule de Silicium cristallin (poly et mono)	10
I.7.2. Cellule solaire en couche minces	11
I.7.2.1. Couches minces de silicium amorphe (a-Si:H)	12
I.7.2.2. Couches minces de tellure de cadmium (CdTe)	12
I.7.2.3. Couches minces de di-séléniure de cuivre-indium (CIS/CIGS)	13
I.8. Le besoin d'un nouveau matériau CZTS	13
I.9. les cellules (CZTS)	15
I.10. Histoire de la cellule solaire CZTS	15

I.11. Discription de CZTS	16
I.11.1. Structure cristalline	16
I.11.2. Domaines de stabilité	17
I.11.3. Défauts ponctuels dans le CZTS	19
I.12. Les Techniques de Dépôt des Couches Minces de CZTS	20
I.12.1. Techniques d'évaporation sous vide	21
I.12.2. Dépôt par pulvérisation	22
I.12.3. Sulfuration	25
I.12.4. Electrodeposition	25
I.12.5. Spray pyrolyse	25
I.12.6. Sol gel	26
Chapitre II: Techniques expérimentales: Elaboration et caractérisation	28
II.1. Elaboration des films de CZTS	28
II.1.1. Le choix du procédé d'élaboration	28
II.1.2. Préparation de la solution de dépôt	28
II.1.3. Préparation des substrats	29
II.1.4. Dépôt de couches	29
II.1.5. Traitement thermique	30
II.1.6. Les avantages de la technique de dépôt spray ultrasonique	32
II.1.7. Les inconvénients de la technique de dépôt spray ultrasonique	32
II.2. Caractérisation et méthodes d'analyses	32
II.2.1. Analyses optiques par Spectrophotométrie UV-Vis	32
II.2.2. Analyse élémentaire par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)	34
II.2.3. Analyses Structurales par spectroscopie Raman	35
II.2.4. Analyses morphologiques par microscopie électronique à balayage (MEB)	37
Chapitre III. Résultats expérimentaux et interprétations	39
III.1. Propriétés structurales	39
III.2. Propriétés optiques	41
III.2.1. Détermination du coefficient d'absorption	42

III.2.2. Détermination de la largeur de la bande interdite	44
III.3. Propriétés morphologiques	46
III.4. Profil élémentaire des constituants par SIMS	48
Conclusion générale	50
Bibliographie	

Introduction générale

L'utilisation de l'énergie photovoltaïque comme source de production électrique est en forte augmentation de puis plus d'une décennie, à tel point qu'elle est depuis 2011 la source d'électricité la plus installée chaque année dans l'union européenne [1]. Il faut néanmoins nuancer ce point par le fait que l'électricité d'origine photovoltaïque ne représente qu'une part très faible de l'électricité produite dans le monde (1.8 % en 2016) [2].

Les besoins croissants en énergie et les politiques gouvernementales notamment en matière de protection de l'environnement ont fortement dynamisé les recherches dans le domaine de la conversion photovoltaïque depuis quelques années. Les recherches se portent principalement sur deux axes. Le premier concerne le développement de cellules photovoltaïques à très haut rendement de conversion. Le second axe de recherche a pour objectif le développement de procédés et matériaux nouveaux en vue de la fabrication de cellules photovoltaïques à bas coût.

Si la technologie dite de première génération à base de silicium est amenée à continuer de dominer le marché et est basée sur un élément abondant et non toxique, il existe un marché pour les cellules solaires dites en couches minces, aujourd'hui basées soit sur le diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium Cu(In,Ga)Se_2 (appelé par la suite CIGS) soit sur le tellure de cadmium (CdTe). Les réserves et les volumes de production de l'indium ou du tellure pourraient être insuffisants pour couvrir une importante augmentation de la demande. Ainsi, l'approvisionnement de la filière CIGS en indium et de la filière CdTe en tellure pourrait poser problème dans les décennies à venir [3,4]. Dans ce contexte, il paraît judicieux de développer un nouveau matériau pour les panneaux photovoltaïques en couches minces basé sur des éléments à l'approvisionnement plus pérenne à long terme.

Le challenge majeur actuel est de trouver des matériaux abondants et non toxiques. Parmi les matériaux alternatifs, un intérêt particulier a été porté au composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, communément connu sous l'appellation CZTS. Composé uniquement d'éléments abondants (cuivre, zinc, étain et soufre) dont le coût ne sera pas handicapant pour l'industrialisation de la technologie. Alors qu'il est connu depuis plus d'une trentaine d'années, le CZTS n'a connu d'études sérieuses que depuis une décennie. C'est un Semi conducteur à un gap direct de 1.5 eV, optimal pour la conversion et un très grand coefficient d'absorption dépassant 10^4 cm^{-1} .

Cependant, ce composé demeure méconnu, notamment de point de vue de l'influence de la cristallinité et la morphologie sur ses performances photovoltaïques. Les difficultés de la synthèse

de ce composé sont les multiples phases secondaires qui se forment en même temps et qui entravent d'une façon remarquable l'amélioration du rendement de conversion. De ce fait, il est indispensable de maîtriser tous les paramètres de synthèse pour éviter ou limiter la formation de telles phases parasites.

Les meilleures cellules obtenues à base de CZTS atteignent des rendements de l'ordre de 12%. Cependant, les propriétés cristallochimiques des composés réellement mis en œuvre dans ces cellules solaires ne sont pas complètement élucidées. Lever ces incertitudes a non seulement un intérêt fondamental mais aussi une grande importance pour l'amélioration des performances photovoltaïques via une meilleure maîtrise de la relation structure-propriétés dans ces matériaux.

Les performances des dispositifs photovoltaïques en couches minces utilisant les dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) comme absorbeur sont fortement dépendantes des propriétés cristallochimiques de ce matériau.

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'influence de la durée de traitement thermique sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques de couche de CZTS élaborées par pulvérisation ultrasoniques.

La présentation de cette étude a été répartie sur trois chapitres avec au début une présentation générale et se termine à la fin par une conclusion générale.

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 consacrée à un rappel bibliographique sur les couches minces et leurs techniques d'élaboration.

Dans le deuxième 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 trois regroupe les résultats de caractérisation que nous avons obtenue dans nos couches, la discussion de l'influence de la durée de traitement thermique 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 : Energie photovoltaïque et cellules en couche minces

I.1. Energies renouvelables

Une source d'énergie renouvelable est une source qui se renouvelle suffisamment pour être considéré comme inépuisable. Elle est généralement issue d'éléments naturels abondants comme le rayonnement du soleil, le vent, les flux d'eau, la chaleur terrestre, les matières végétales... etc.

Il y a différentes types de l'énergie renouvelable :

- Energie solaire : L'énergie lumineuse du soleil est transformée en électricité par des capteurs équipés de cellules photovoltaïques (Chauffe-eau, Electricité) [5,6].
- Energie hydraulique : Issue de l'énergie potentielle des eaux (gravité) [7]
- Energie éolienne : L'éolienne est un dispositif qui, en utilisant la force du vent, permet de produire de l'énergie renouvelable [8].
- Energie géothermique : La chaleur captée par cette technologie se trouve dans la terre. Elle provient du rayonnement quotidien du soleil et du sous-sol profond. Elle est accessible sur tout le territoire français, gratuite et inépuisable [9].
- Energie de la biomasse : La biomasse, ensemble de la matière vivante, concerne les produits organiques végétaux et animaux utilisés pour l'énergie ou l'agriculture [10].

I.2. Le rayonnement solaire

Le soleil libère continuellement une énorme quantité d'énergie rayonnante dans le système solaire ; en moyenne, 1367 watts atteignent chaque mètre carré de la couche atmosphérique externe. Il faut noter que la Terre reçoit une fraction minuscule de cette énergie. En effet, en traversant les différentes couches de l'atmosphère, une partie de l'énergie solaire s'atténue : certaines longueurs d'onde du spectre solaire sont absorbées par des composants comme la couche d'ozone (absorption des rayons de l'UV jusqu'au visible) ou comme la vapeur d'eau qui possède plusieurs raies dans le visible et dans l'infrarouge. Pourtant, la quantité d'énergie solaire qui atteint la surface de la terre en une heure est plus importante que la quantité totale d'énergie consommée par la population mondiale en une année.

Pour tenir compte de la longueur effective parcourue à travers l'atmosphère terrestre traversée par le rayonnement solaire direct, on introduit la notion de masse d'air (AM_x) (Figure I.1). Elle correspond à la perte de l'énergie solaire par l'absorption atmosphérique. La masse d'air est

exprimée comme un multiple du parcours traversé en un point au niveau de la mer, le soleil étant directement à l'aplomb [11].

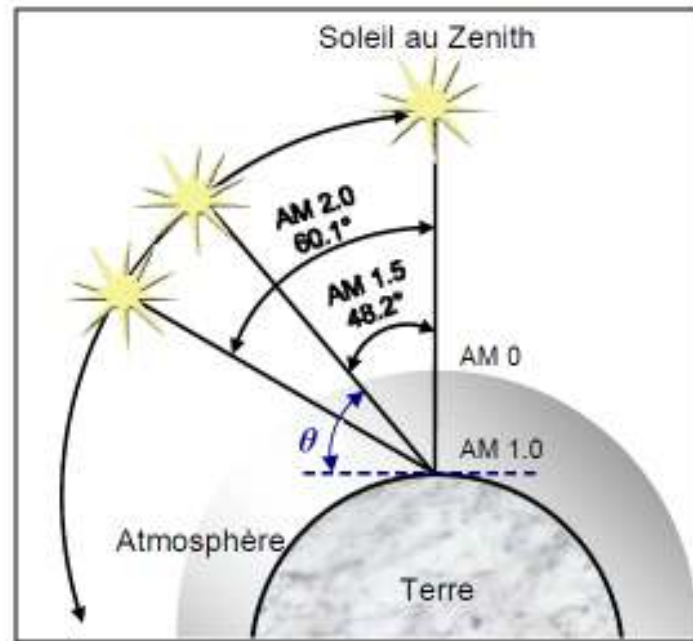


Figure I.1 : Schéma descriptif de l'incidence solaire sur la terre [11].

En chaque point, la valeur de la masse d'air est donnée par l'équation suivante:

$$AM = \frac{1}{\sin\theta} \quad (I.1)$$

Où l'angle θ est l'élévation solaire, c'est-à-dire l'angle en radian entre le rayonnement solaire et le plan horizontal. Le spectre solaire AM 0, correspond à une masse d'air nulle pour un éclairage solaire au-delà de l'atmosphère à incidence normale. Pour un ciel clair avec le soleil à l'aplomb, on a le rayonnement de la masse d'air "1" (ou AM 1). L'éclairage solaire arrivant sur la terre avec un angle de 48° est de 1000 W/m^2 (soit 100 mW/cm^2) avec une masse d'air AM 1.5 [12].

Le spectre solaire AM 1.5 est composé de 3~4 % de lumière ultraviolette ($< 390 \text{ nm}$), de 45 % de lumière visible ($390\text{-}750 \text{ nm}$) et de 52 % de lumière infrarouge [Proche IR ($750\text{-}1400 \text{ nm}$) = 38 % et IR Lointain ($> 1400 \text{ nm}$) = 14%] [13].

La **Figure I.2** montre que l'éclairage est maximal entre 450 et 700 nm. Parmi les facteurs majeurs qui sont impliqués dans une conversion photovoltaïque efficace, il y a l'absorption de la lumière blanche reçue sur terre. En effet, pour optimiser les performances des dispositifs photovoltaïques, le choix s'impose d'un matériau possédant un spectre d'absorption qui correspond au mieux au spectre d'émission du soleil. Il faut également considérer sa capacité à absorber une grande quantité de lumière sur une faible épaisseur afin d'éviter la recombinaison des charges

libres. Les caractéristiques photovoltaïques (PV) délivrées pour les cellules sont obtenues à partir de leur illumination sous AM 1.5.

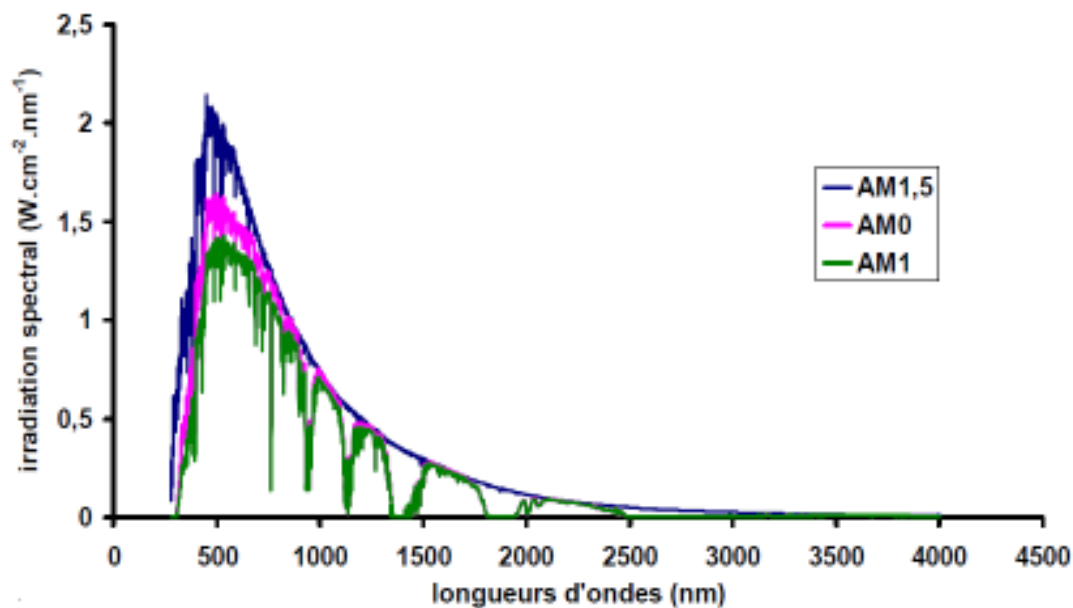


Figure I.2 : Représentation du spectre solaire, hors atmosphère AM 0, au niveau de la mer avec le soleil au zénith AM 1, avec le soleil à 37° par rapport à l'équateur AM 1.5 [14].

I.3. Historique de l'effet photovoltaïque

L'origine du mot "photovoltaïque" est constitué à partir d'un mot grec Photo (lumière), et voltaïque (électricité) à partir du nom du physicien italien Alessandro Volta. La base physique pour le photovoltaïque est "l'effet photovoltaïque". Une définition appropriée de l'effet photovoltaïque est la conversion directe de la lumière en électricité.

L'effet photoélectrique est découvert en 1839 par Alexandre Edmond Becquerel et son père Henri Becquerel, lauréat du prix Nobel de physique en 1903 [15]. En 1883, Charles Fritts met au point la première cellule fonctionnelle. Elle est à base de sélénium et d'or. Elle présente un rendement d'environ 1 % [16].

En 1954, Gerald Pearson, Daryl Chapin et Calvin Fuller créent la première cellule photovoltaïque (PV) à base de silicium avec un rendement intéressant de 6 % [17]. Quelques années plus tard, commence la conquête spatiale. C'est cette dernière qui permettra enfin le développement de l'énergie PV. En effet, les panneaux solaires dans l'espace, autonomes et constamment sous éclaircissement étaient une source d'énergie toute indiquée pour alimenter des satellites.

Enfin, depuis les années 2000, la pénurie possible de matières fossiles et les efforts pour limiter le réchauffement climatique contribuent à leur tour au développement des technologies PV, les rendant de plus en plus compétitives. La production d'électricité PV mondiale est passée de moins de 4000 mégawatts en 2000 à près de 227000 en 2015. La production a donc été multipliée par 57 en moins de 15 ans [18].

Malgré ce développement rapide, la part de l'électricité PV mondiale ne représente encore aujourd'hui que 1.8 % de la totalité de l'électricité mondiale [18] avec une production de 375 TWh d'après l'agence internationale de l'énergie. Il est donc nécessaire que la recherche progresse notamment dans le domaine matériaux afin d'améliorer les rendements de conversion et réduire les coûts de fabrication des cellules.

I.4. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

La cellule solaire se compose d'un certain nombre de couches, généralement deux couches principales, l'une est constituée d'un semi-conducteur de type P (région 1) et l'autre de type N (région 3). C'est à la jonction ou interface métallurgique de ces deux couches (région 2) que la cellule produit de l'électricité. Les photons incidents créent des porteurs dans chacune des régions 1, 2 et 3 (Figure I.3).

Le comportement de ces porteurs libres diffère suivant le lieu de leur création. Dans les zones électriquement neutres P et N (Figure I.3), les photo-porteurs minoritaires diffusent. Ceux qui atteignent la région de charge d'espace sont propulsés par le champ électrique E vers la région où ils deviennent majoritaires. Ces photo-porteurs contribuent donc au courant par leur diffusion, ils créent un photo-courant de diffusion.

Dans la zone de charge d'espace. Les paires (électrons – trous) créés par les photons sont dissociées par le champ électrique, l'électron est propulsé vers la région de type N et le trou vers la région de type P. les porteurs donnent naissance à un photo-courant de génération.

Ces deux contributions s'ajoutent pour créer un photo-courant résultant I_{ph} . C'est un courant de porteurs minoritaires. Il est proportionnel à l'intensité lumineuse [19].

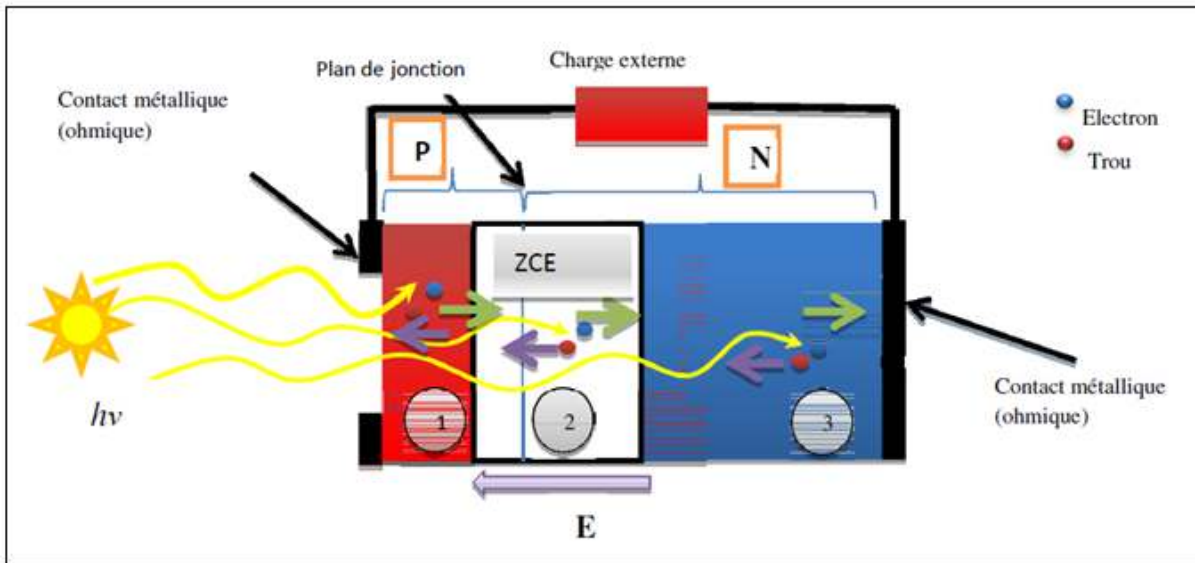


Figure I.3 : Schéma de l'anatomie d'une cellule photovoltaïque [19].

I.5. Interaction rayonnement-matière

Pour pouvoir interagir avec la matière, un photon doit présenter une énergie supérieure à la largeur de bande interdite du matériau. Dans les cellules PV, le matériau absorbant est généralement un matériau de type semi-conducteur (SC). Les SC sont des matériaux dont la largeur de bande interdite est inférieure à 3 eV. Un photon va exciter un électron de la bande de valence qui va migrer dans la bande de conduction. Un trou va se créer dans la bande de valence. Ce phénomène est appelé génération d'une paire électron-trou (Figure I.4).

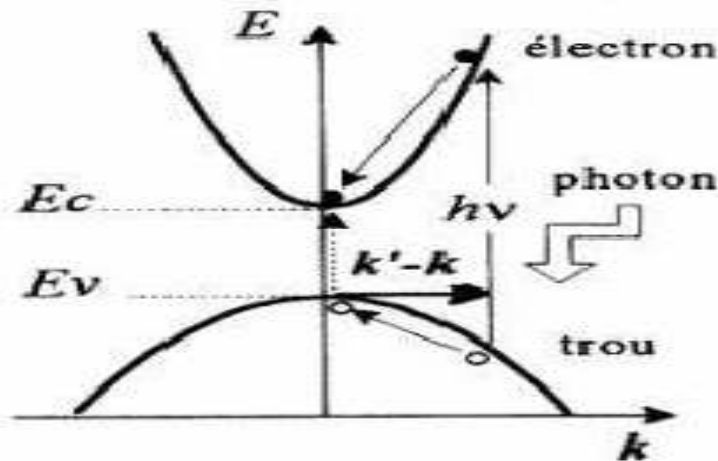


Figure I.4 : Génération d'une paire électron-trou [20].

Suivant la largeur de la bande interdite E_g du SC, on distingue 3 possibilités :

- Si $E_{\text{photon}} < E_g$: aucune interaction, les photons sont transmis.
- Si $E_{\text{photon}} = E_g$: énergie transférée à l'électron qui va migrer dans la bande de conduction : génération d'une paire électron-trou.
- Si $E_{\text{photon}} > E_g$: génération d'une paire électron-trou + excès d'énergie perdu par thermalisation.

Ainsi pour absorber un maximum de photons du spectre lumineux, un SC avec un gap très petit serait l'idéal. Cependant, la tension de sortie de la photopile est directement proportionnelle à la valeur du gap donc il est nécessaire de faire un compromis pour ne pas trop abaisser cette valeur. En général, le gap des matériaux SC utilisés dans les cellules PV est compris entre 1 et 1,8 eV.

- Si inférieur à 1eV le matériau est conducteur.
- Si supérieur à 1.8 eV le matériau est isolant .

I.6. Les différentes caractéristiques d'une cellule solaire

Les paramètres électriques de la cellule solaire ou les paramètres externes sont les grandeurs caractéristiques principales de la cellule solaire.

I.6.1. Courant de court-circuit I_{sc} :

Le courant de court-circuit est le courant débuté par la cellule sous éclairnement en court-circuitant la sortie. C'est-à-dire que : $(V = 0)$ Pour une cellule solaire idéale le courant de court-circuit est égal au courant photovoltaïque I_{ph} .

I.6.2. Tension de circuit ouvert V_{co} :

La V_{co} est la tension maximale que peut générer la cellule. Celle-ci se mesure lorsque le courant est nul. V_{co} peut être déduite de l'équation (I.2).

$$V_{co} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) \quad (\text{I.2})$$

Avec :

- k_B : La constante de Boltzmann.
- q : La charge électrique.
- T : La température absolue.

I_s : Le courant de saturation

I.6.3. Facteur de forme (FF) :

Le facteur de forme permet de qualifier la qualité de la cellule PV. C'est le rapport entre la puissance maximale fournie par la cellule sur le produit de $V_{co} \times I_{cc}$. Ce rapport doit avoir une valeur la plus proche possible de 1.

$$FF = \frac{p_m}{V_{co} \times I_{cc}} = \frac{V_m \times I_m}{V_{co} \times I_{cc}} \quad (\text{I.3})$$

I.6.4. Rendement de conversion :

C'est le paramètre le plus important puisqu'il permet d'évaluer les performances de la cellule PV. C'est le rapport entre la puissance générée par la cellule (P_m) et la puissance incidente (P_{inc}) du rayonnement lumineux éclairant la cellule. Il est défini par la relation suivante :

$$\eta = \frac{p_m}{p_{inc}} = FF \times \frac{V_{co} \times I_{cc}}{p_{inc}} \quad (\text{I.4})$$

I.6.5. Puissance maximale P_m

La puissance débitée par une cellule solaire est maximum quand le produit $V \cdot I$ est maximum. Si V_m et I_m sont la tension et le courant pour les quels on a ce maximum, la puissance maximale est la surface du plus grand rectangle de côté V_m et I_m qu'on peut inscrire sous la courbe $I(V)$ (Figure I.5).

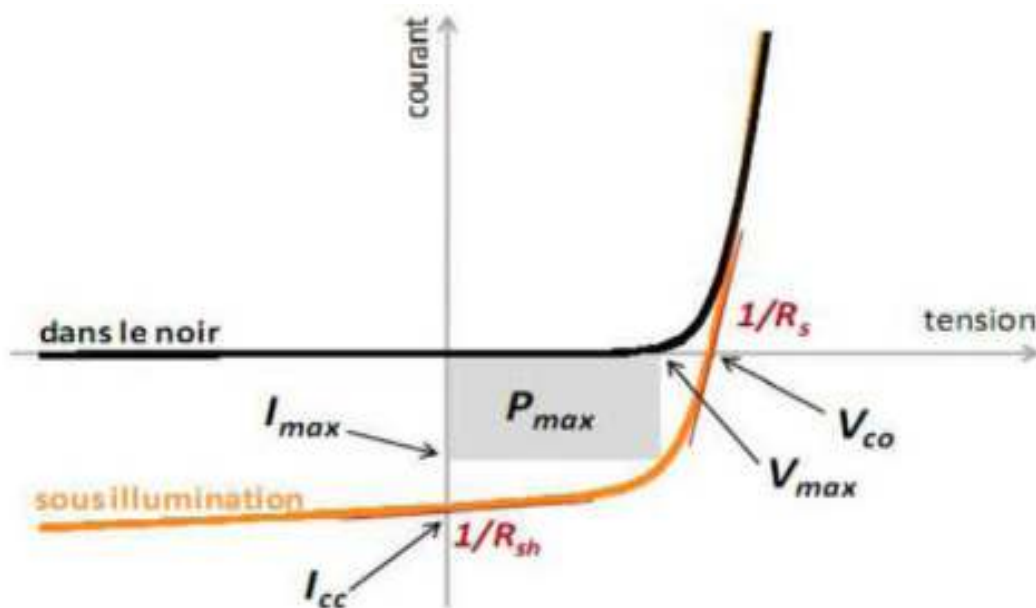


Figure I.5 : Caractéristique d'une cellule photovoltaïque [21].

I.7. Les différents types de cellules solaires

Il existe plusieurs familles de cellules photovoltaïques. Actuellement, les plus répandues sur le marché sont les cellules en silicium cristallin et les cellules en couches minces. D'autres en sont au stade de la recherche et développement.

I.7.1. Cellule de Silicium cristallin (poly et mono)

La première technologie mettant en œuvre l'effet photovoltaïque est basée sur le silicium monocristallin ou multicristallin découpés en plaquettes à partir de lingots (Figure I.6). Elle constitue actuellement l'essentiel de l'industrie photovoltaïque, voire plus de 80% de la production mondiale [22]. Bien qu'il soit un matériau très abondant sur terre sous forme de silice, parfaitement stable et non toxique, le silicium nécessite une énergie intensive pour le purifier et le cristalliser ce qui rend sa méthode de production très énergivore et donc, très coûteuse. Cela a donné naissance à une nouvelle technologie basée sur les couches minces, dont l'objectif est d'atteindre à la fois un meilleur rendement des cellules et une réduction des coûts de fabrication et d'utilisation des matériaux. De ce fait, l'intérêt commercial commence à changer vers les cellules à couche mince [23].

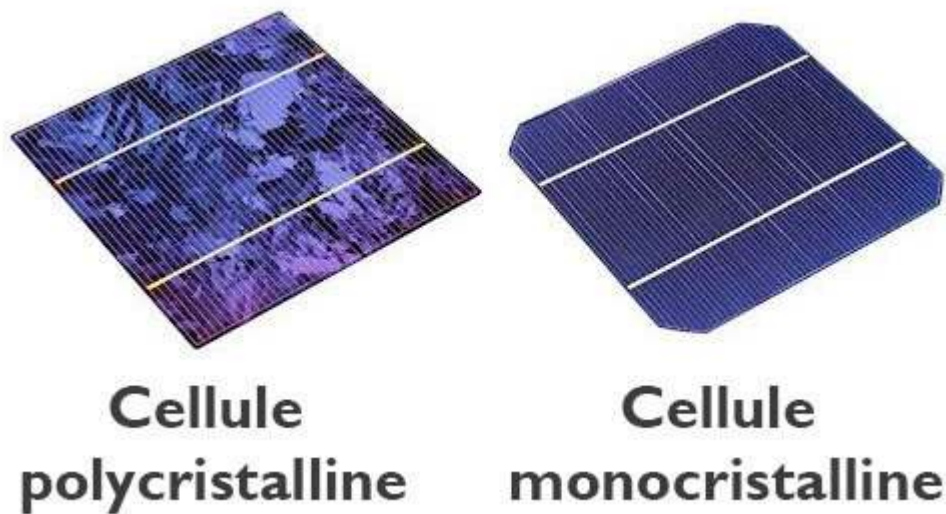


Figure I.6 : cellules de première génération.

- **Cellule monocristallin** : c'est une cellule de silicium(pure) qui est octogonale et d'une couleur uniforme allant du gris, au bleu foncé, les cellules monocristallin proposent le meilleur rendement (entre 13 et 17% mais) mais aussi sont les plus chères.
- **Cellule polycristallin** : c'est une cellule de silicium cristallisée en cristaux multiples, Elles sont en général de forme rectangulaire et de couleur bleu nuit avec des reflets. Les cellules polycristallines offrent un meilleur rapport (prix/qualité) le rendement de ces cellules est de 11% à 15% donc de 2% à 4% inférieur à celui des cellules monocristallines vu que leur cout de production étant moins élevé.

I.7.2. Cellule solaire en couche minces

Ce type de cellule est aussi appelé de seconde génération car il fait historiquement suite aux cellules en silicium cristallin assez épais. Cette génération est fabriquée en déposant une ou plusieurs couches semi-conductrices et photosensibles sur un support de verre, de plastique, d'acier... Cette technologie permet de diminuer le coût de fabrication, mais son rendement est inférieur à celui des cellules en silicium cristallin (il est de l'ordre de 5 à 13 %).

Ces technologies qui étaient initialement chères étaient réservées seulement aux applications spatiales (en raison de leur poids par watt crête plus faible). Avec l'augmentation des volumes de production, le prix de revient a baissé pour devenir compétitif avec les technologies cristallines de la première génération. Sa part de marché étant passée de 2 %, il y a quelques années, à plus de 10 % aujourd'hui.

Les principaux matériaux utilisés comme absorbeurs en couches minces dans les cellules commercialisées, sont le silicium amorphe (a-Si), le CdTe, le Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ (CIGS) et le GaAs.

I.7.2.1. Couches minces de silicium amorphe (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 (SiH₄) par décharge radio-fréquence avec des coûts réduits mais les rendements de conversion sont limités et ne dépassent pas les 12 % [24]. 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 [25]. 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 [26,27]. Elles présentent une grande stabilité et permettent une meilleure absorption du spectre solaire grâce à la différence des gaps de ces composants, elle on t'atteint un rendement de 15 %.

I.7.2.2. Couches minces de tellure de cadmium (CdTe)

Jusqu'à une date récente, la filière CdS/CdTe représentait l'approche la plus prometteuse des cellules solaires à couches minces. Le CdTe est un semi-conducteur à bande interdite directe $E_g = 1,45$ eV, qui est une valeur idéale pour la conversion photovoltaïque du spectre solaire puisque elle s'approche de l'optimum théorique $E_g = 1.4$ eV [28]. En raison de la méthode de fabrication relativement facile et un bon coefficient d'absorption dans le spectre solaire visible, le rendement de la cellule CdS / CdTe a été amélioré significativement au cours de la dernière décennie. En fait, le rendement de conversion maximal est de 18.7% [29]. Comparé aux autres technologies couches minces, le CdTe est plus facile à déposer et donc, plus approprié à la production de module PV de surface importante. Toutefois, l'inconvénient majeur actuel repose sur la toxicité reconnue du Cadmium, qui empêche les tentatives de développement de cette filière, bien qu'il a été démontré que les risques environnementaux liés aux cellules PV en CdTe sont minimales [30].

I.7.2.3. Couches minces de di-séléniure de cuivre-indium (CIS/CIGS)

Malgré leur nature polycristalline, les cellules solaires en couches minces à base de Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) ont atteint étonnamment un rendement de conversion élevé qui s'approche de 20.8 % [31] au laboratoire pour un ensoleillement AM1.5 et de 25 % par simulation [32]. Ces résultats positionnent le CIGS comme le CdTe au-dessus des cellules de silicium en termes de compromis coût-rendement. Bien que la filière chalcogénure ternaire (CIS) et quaternaire (CuInGaSe_2) et ses nombreuses variantes n'a pas eu la croissance explosive du CdTe, elle reste encore la plus pertinente pour se lancer aujourd'hui dans les couches minces car elle combine le meilleur compromis de haut rendement, de bonne stabilité et de faible coût potentiel sans offenser l'environnement. Les principales améliorations sont venues de l'élargissement de la bande interdite du CuInSe_2 par l'utilisation d'alliages du type CuInSe_2 et du CuGaSe_2 (diséléniure de cuivre et de gallium), avec des gaps, respectivement, 1.02 eV et de 1,67 eV [33,34]. En plus cette filière possède certaines caractéristiques exceptionnelles telles que: le coefficient d'absorption qui a presque le même seuil que celui du c-Si mais il est 100 à 1000 fois plus fort dans la gamme 1,1 à 2,6 eV, ce qui permet une épaisseur d'absorbeur de 1 à 2 μm , la longueur de diffusion des porteurs minoritaires particulièrement liées aux applications photovoltaïques, et surtout la tolérance aux défauts qui permet une production à très grande échelle. En outre, il existe d'autres matériaux basés sur des alliages et qui sont extrêmement performants, mais aussi extrêmement chers (comme l'arséniure/indium de gallium InGaAs). Ils sont utilisés beaucoup plus pour les applications spatiales à l'aide de concentrateurs de lumière.

I.8. Le besoin d'un nouveau matériau CZTS

De par son rendement intéressant, la technologie CIGS en couches minces est bien placée, néanmoins son succès risque d'être freiné à cause du prix élevé de l'indium, d'où le recours à un nouveau composé « émergent » $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ communément appelé CZTS. C'est un matériau connu depuis 1967 mais abandonné pour son rendement de conversion insuffisant.

Cependant, depuis un peu plus d'une décennie il a connu un intérêt grandissant de la part des chercheurs et des industriels. Le cuivre, le zinc, l'étain et le soufre sont abondants, ce qui mettrait ce composé à l'abri des contraintes économiques (Figure I.7). En absorbeur, il est déposé en couche de quelques micromètres [35] alors que les absorbeurs traditionnels nécessitent des couches plus épaisses. En termes de prix, Wadia et al. [36] ont calculé le coût minimal de matière première pour

chaque technologie photovoltaïque. La **figure I.8** montre que le coût de la matière première pour la technologie CZTS est beaucoup plus bas que les trois technologies existantes.

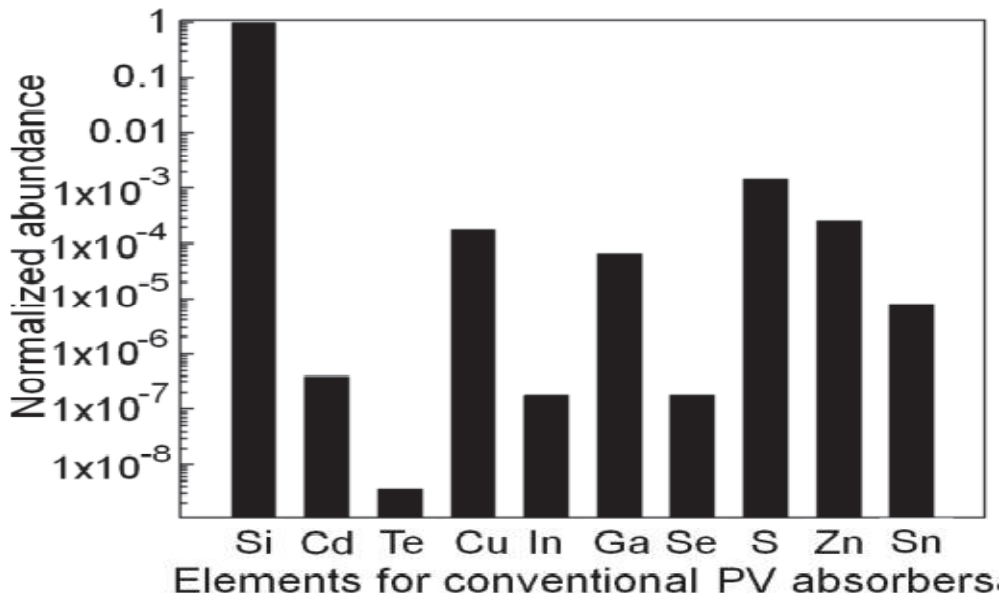


Figure I.7 : Abondance des éléments dans la croûte terrestre [36].

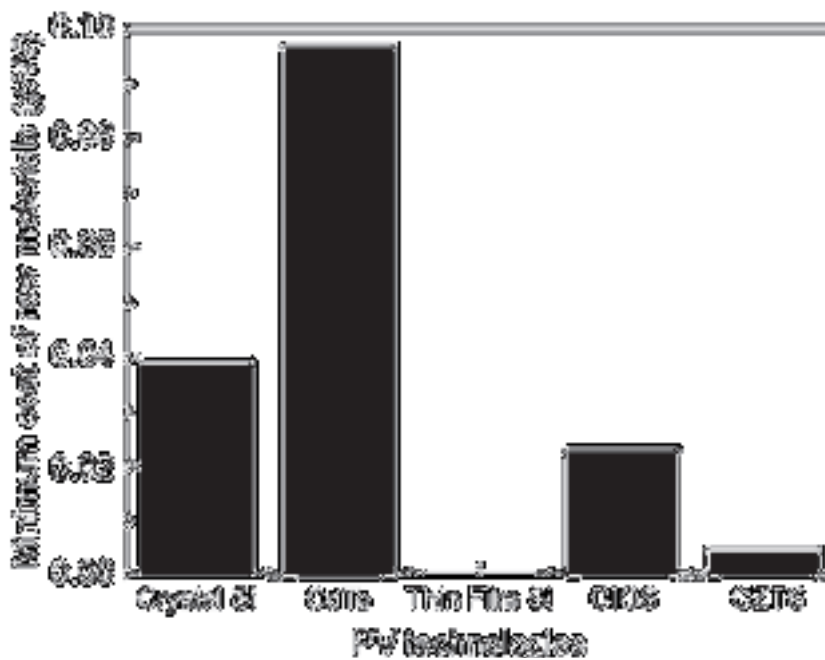


Figure I.8 : Coût minimum de la matière première dans les technologies Photovoltaïques [36]

I.9. les cellules (CZTS)

Les cellules CZTS renferment en réalité un absorbant fait de Cuivre, de Zinc, d'Etain et du Soufre. Elle pourrait remplacer les structures au CIGS et au CdTe, si son rendement augmente dans les années à venir. La structure et la fabrication des cellules CZTS et CIGS sont similaires. Seules les conditions optimales d'assemblage varient d'une filière à l'autre. Les substrats peuvent eux aussi être rigides ou souples. Du haut en bas, une cellule CZTS se compose (**Figure I.9**) :

- d'un verre de protection ;
- d'une couche conductrice transparente d'oxyde de zinc intrinsèque (elle est parfois précédée d'une couche de ZnO dopée à l'aluminium, de 400 nm d'épaisseur) ;
- d'une couche de sulfure de cadmium (CdS) d'une épaisseur de 70 nm, ils sont naturellement dopés n ;
- de la couche de CZTS (épaisseur d'environ 1,5 μm) ;
- du conducteur inférieur, généralement du molybdène (épaisseur de 300 nm) ;
- du substrat en verre soda calcique (en anglais Soda Lime Glass SLG)

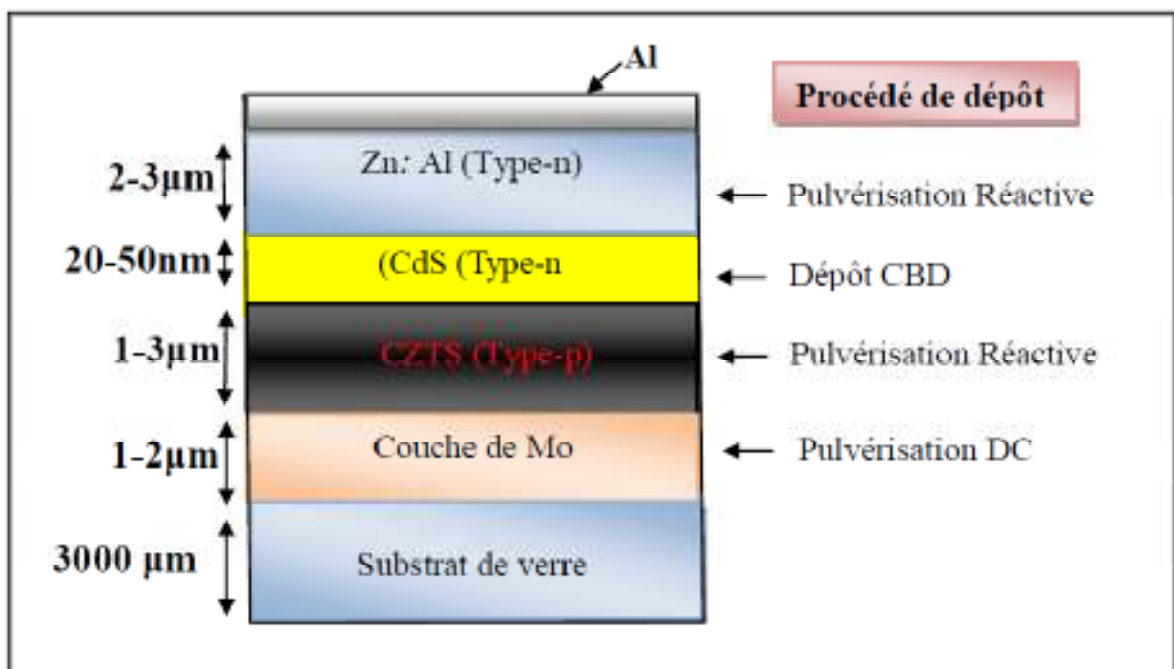


Figure I.9: Schéma représentatif d'une cellule solaire typique à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [37].

I.10. Histoire de la cellule solaire CZTS

Au cours des dernières années, les performances des cellules de CZTSSe (à base du soufre et du sélénium) ont connu des augmentations substantielles. C'était en août 2011, lorsque la cellule de

CZTSSe a été considérée pour la première fois parmi les dix cellules solaires exceptionnelles et notables [38] avec un rendement de 9,7% [39] par IBM. En janvier 2013, le même groupe a amélioré le rendement à 11,1% [40]; En même temps, la cellule de CZTS (à base du soufre seulement), a été incluses pour la première fois parmi les dix premières cellules solaires exceptionnelles [41] avec un rendement de 8,4% [42]. Après deux ans, en 2 janvier 2015, ce rendement a été légèrement amélioré à 8,5% [43]; ce qui révèle la complexité des dispositifs à base de CZTS.

L'équipe du Dr Xiaojing Hao de l'Australian Centre for Advanced Photovoltaics (ACAP) a atteint en avril 2016, un rendement record de 7,6 % pour des cellules de 1cm² de CZTS (à base de Soufre) [44]. Cette réussite est validée par le National Renewable Energy Laboratory des Etats-Unis. L'équipe indiquait des rendements de 5,5 % en 2013 puis de 6,6 % en 2015. Elle pense d'ailleurs pouvoir atteindre les 20 % de rendement en quelques années, ce qui permettrait la mise sur le marché mondial de cette technologie. Les industriels se sont déjà emparés de ce type de cellules fines et ont investi dans des infrastructures d'expérimentation. Toyota a ainsi pu atteindre 9,1 % d'efficacité pour des cellules de 0,25 cm² [45]. Mais la taille des cellules joue énormément. Plus elles sont grandes, plus il est difficile d'obtenir des structures uniformes et donc de bons résultats. Les avancées de l'ACAP sont donc les plus encourageantes.

I.11. Description de CZTS

Le CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) est un semi-conducteur quaternaire du type I2-II-IV-VI4, il est composé de matériaux abondants. C'est un nouveau type d'absorbeur pour les cellules solaires en couches minces.

I.11.1. Structure cristalline

Le matériau CZTS cristallise principalement dans une structure appelée k sterite (groupe d'espace $\bar{4}$) [46]. Cette structure est dérivée de la structure chalcopyrite dans la quelle cristallise le matériau CIS. Ces deux structures sont présentées dans la **figure I.10**.

Dans la structure k sterite, deux atomes d'indium sont remplacés par un atome de zinc et un atome d'étain. Les atomes de cuivre occupent toujours les mêmes positions. Le CZTS peut cristalliser dans une autre structure très proche, la stannite (groupe d'espace $\bar{4}2m$) où une partie des atomes de cuivre et de zinc est inversée. Ces deux structures ne sont pas différenciables par diffraction des rayons X. Néanmoins, des calculs théoriques DFT ont montré que la phase k sterite est plus stable que la phase stannite [47]. Schorr et al. ont par la suite confirmé expérimentalement par diffraction

de neutrons que la structure k esterite est la plus stable [48]. De plus, un désordre partiel des atomes de zinc et de cuivre dans le plan (001) pour $z = 14$ et $a = 34a$ aussi été démontré. Cette phase est appelée k esterite désordonnée. Scragg et al. ont montré que la température de transition ordre désordre de la k esterite est proche de 260 [49].

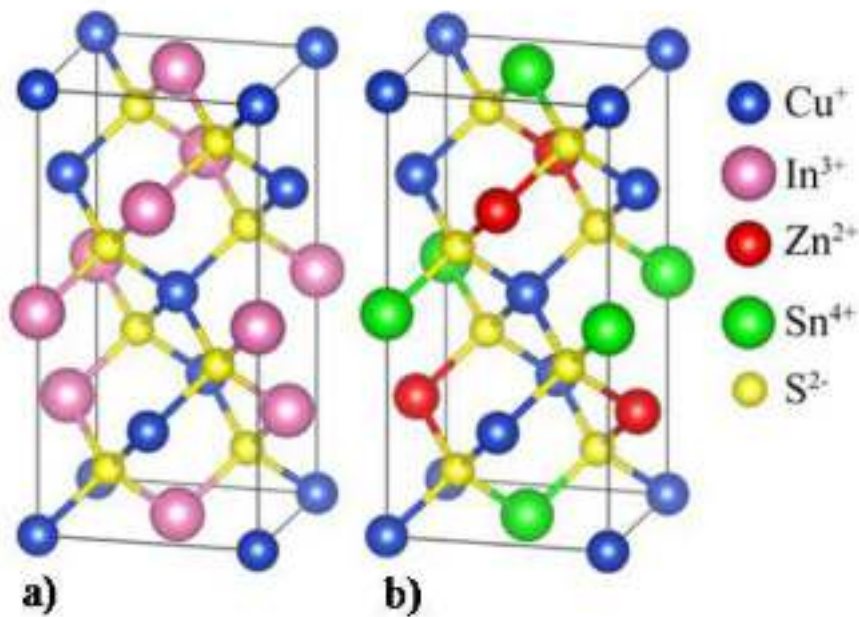


Figure I.10: Schéma des structures cristallines a) chalcopyrite du composé CIS et b) k esterite du composé CZTS

I.11.2. Domaines de stabilité

Le CZTS peut être synthétisé par réaction chimique à l'état solide à partir de précurseurs ZnS, Cu₂S et SnS₂ ou à partir d'éléments purs. Dans le deuxième cas, les composés binaires ZnS, Cu₂S et SnS₂ se forment d'abord avant la formation complète de la phase Cu₂SnZnS₄, d'où le recours à une représentation par un diagramme de phases ternaire Cu₂S-ZnS-SnS₂ pour décrire l'évolution de la composition au cours de la synthèse. L'analyse du diagramme de phase montre que la phase CZTS existe seulement dans un domaine très étroit (**Figure I.11**). La présentation de la phase CZTS dans le système est complexe (**Figure I.12**). Cette dernière montre la difficulté d'obtenir un monophasé et la phase CZTS est toujours obtenue en présence de phases secondaires contenant du soufre [50].

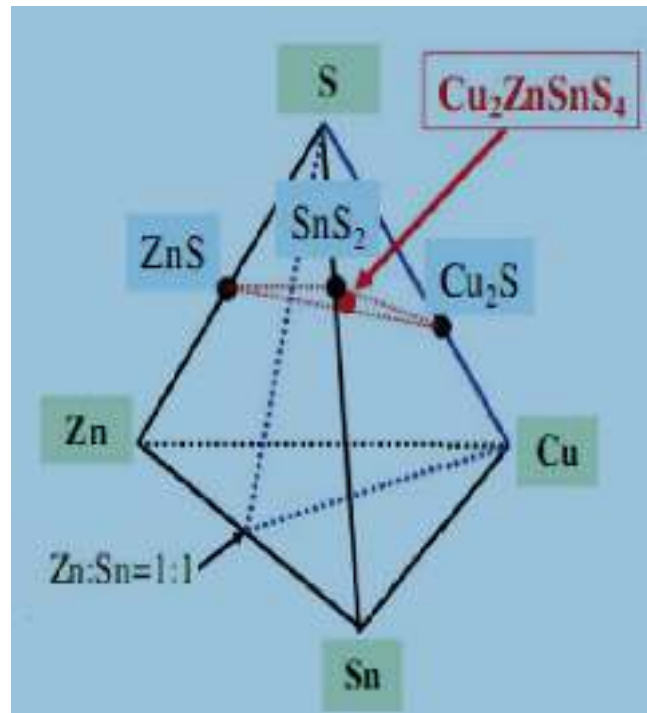


Figure I.11: Diagramme de phase du système Cu-Zn-Sn-S [51].

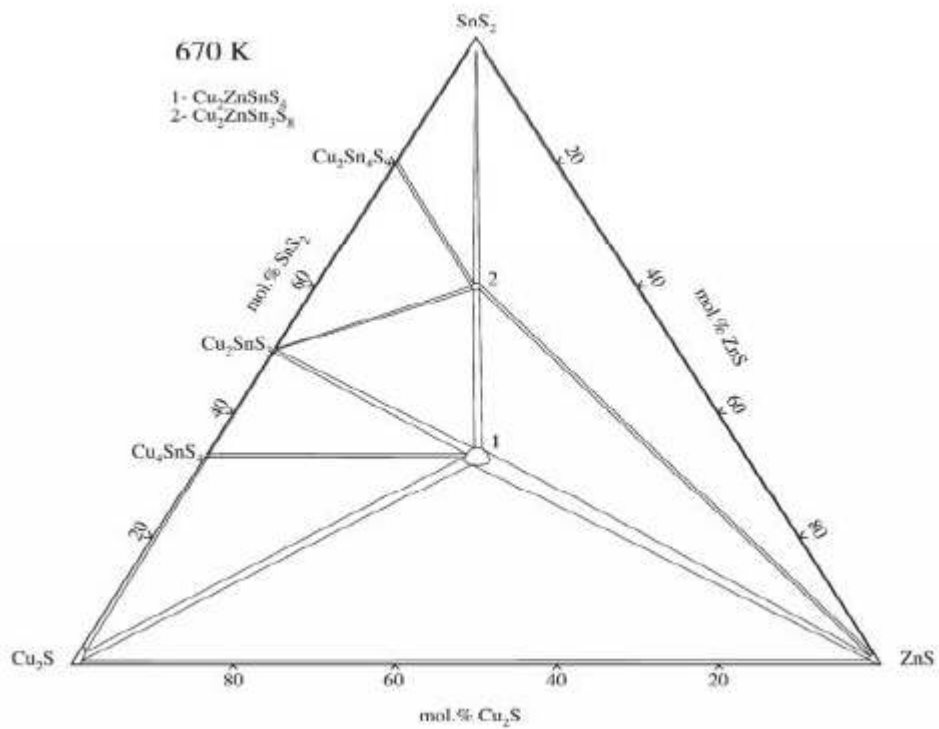


Figure I.12 : Diagramme de phase pseudo-ternaire SnS₂-Cu₂S-ZnS

[52]

I.11.3. Défauts ponctuels dans le CZTS

On appelle défauts les déviations par rapport à une structure idéalisée. Le défaut cristallin est défini aussi par la perturbation dans l'agencement périodique et régulier des atomes dans un cristal.

Le défaut ponctuel est un défaut limité à un nœud du réseau. Il est de dimension 0 : le rayon atomique est très petit devant les dimensions du cristal.

Le CZTS est un semi-conducteur de type p. L'énergie de formation de la majorité des défauts accepteurs est plus faible que celle de la majorité des défauts donneurs. Le défaut majoritaire responsable de la conductivité de type p, est Cu_{Zn} [53]. Ce défaut est différent de celui responsable de la conductivité de type p dans le composé CIS où le défaut majoritaire est V_{Cu} . De plus dans le matériau CZTS, la formation des défauts sauto-compensés $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]^0$ sans formation de domaines pauvres en Cu contrairement à la formation des défauts $[2\text{V}_{\text{Cu}} + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+}]^0$ dans le matériau CIS n'induit pas une forte séparation des porteurs. Chen et ses collaborateurs ont proposé d'élaborer le composé CZTS de composition sous-stoechiométrique en cuivre et sur-stœchiométrique en zinc de manière à favoriser les complexes de défauts de type V_{Cu} et Zn_{Cu} [54]. Néanmoins, élaborer du CZTS dans de telles compositions chimiques risque d'entraîner la formation de phases secondaires, la plus probable étant le ZnS. Les meilleurs rendements en fonction de la composition chimique en cations métalliques (Figure I.13) ont été recensés par Delbos [55]. Très clairement, les meilleurs rendements de cellules PV ont été obtenus pour des compositions sous-stœchiométriques en cuivre (riche en cuivre) et sur-stœchiométriques en zinc (pauvre en zinc) en accord avec les prévisions théoriques.

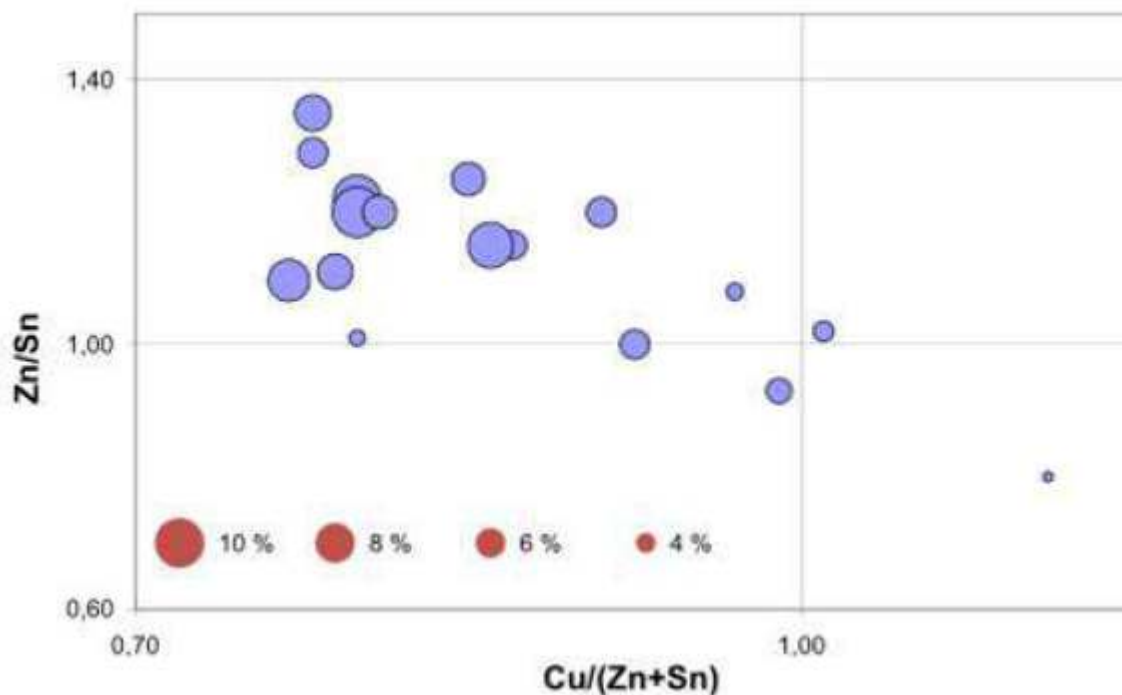


Figure I.13 : Graphique représentant les meilleurs rendements de cellules en fonction de leurs compositions en cations métalliques exprimées en rapports molaires Zn/Sn et Cu/(Zn+Sn) [55].

I.12. Les Techniques de dépôt des couches minces de CZTS

Plusieurs techniques de dépôt sont mises au point pour la synthèse et l'amélioration des propriétés des matériaux de CZTS en couches minces. Le contrôle de la stœchiométrie, de l'uniformité de ces couches ainsi que le coût d'équipement sont les facteurs décisifs pour le choix du processus de dépôt.

De puis qu'ils ont confirmés leurs potentialités dans les applications photovoltaïques. Les films de CZTS ont 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 le quel 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.

Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, les propriétés d'une couche mince de CZTS de bonnes qualités doivent répondre aux exigences suivantes:

1. Le rapport stœchiométrique (Cu/Sn) de la couche devrait être de l'ordre 0.9-1.0, ce rapport devrait être maintenu sur une échelle macro et microscopique.
2. Les films doivent avoir des propriétés mécaniques supérieures; uniformes et denses avec une meilleure adhérence au substrat.
3. La taille des grains des couches devrait être supérieure à 1 μm pour les dispositifs de haute performance.
4. Les films ne doivent pas contenir de phases secondaires comme

I.12.1. Techniques d'évaporation sous vide

Le principe de cette technique est basé sur l'échauffement sous vide du matériau à déposer jusqu'à son évaporation et de condenser les espèces évaporées sur le substrat que l'on veut recouvrir. Le schéma standard du dispositif d'évaporation est représenté sur la **figure I.14**. Suivant le mode d'évaporation du matériau source on peut distinguer les techniques suivantes:

- a. Évaporation par bombardement d'électrons: le matériau à évaporer est placé dans un creuset est bombardé par un faisceau d'électrons. Les électrons en question proviennent d'un filament de tungstène chauffé à des températures élevées (de 2500 à 2800 °C).
- b. Évaporation par effet Joule: le matériau à déposer est placé dans un creuset entouré par un filament chauffant.
- c. Évaporation par arc électrique: dans ce cas l'évaporation est réalisée par l'intermédiaire d'une décharge électrique appliquée entre le creuset et l'anode.
- d. Évaporation par induction: le matériau à évaporer est placé dans un creuset en matériau diélectrique, ce creuset est entouré d'une bobine alimenté en courant alternatif haute fréquence qui induit des courants électriques dans le matériau provoquant ainsi son échauffement.
- e. Évaporation assisté par faisceau d'ions (IBAD): cette technique consiste à évaporer le matériau à déposer qui est placé dans un creuset et d'irradier la couche en cours de croissance par un faisceau d'ions issue d'un plasma.

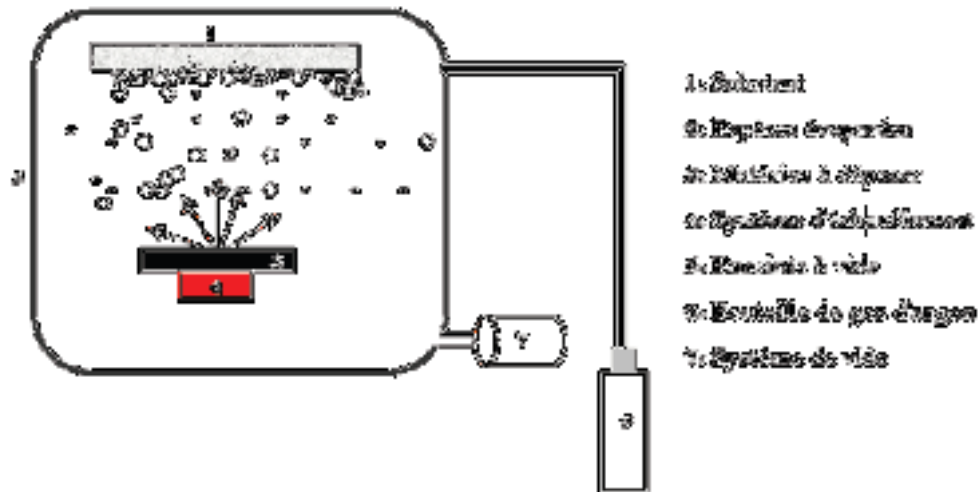


Figure I.14 : Schéma synoptique de l'évaporation sous vide.

I.12.2. Dépôt par pulvérisation

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt, mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer. Bien entendu, on ne peut pas pulvériser les solides organiques peu stables à cause de l'augmentation de la température.

Les matériaux très volatils posent souvent des problèmes de déficience conduisant à des films non stoechiométriques à cause du système de pompage. Ces mêmes effets sont observés dans le cas de la méthode d'évaporation.

La pulvérisation cathodique connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux et des diélectriques. Elle a donné lieu à de nombreuses publications [56].

En pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de 10^{-6} torr. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'oxygène O_2 ou de l'azote N_2 . Dans chacun de ces 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 (DC), diode à courant alternatif (RF), et DC (ou RF) magnétron.

La pulvérisation cathodique est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau (cible), lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques, afin qu'ils aillent se déposer sur un substrat, situé face à cette cible. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique diode est présentée dans la figure (Figure I.15).

Le matériau à déposer est fixé sur la cathode et le substrat sur l'anode. Un gaz de décharge (généralement de l'argon) est alors introduit à une pression comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} mbar. Il apparaît une décharge lumineuse (plasma) entre les électrodes lorsqu'une haute tension (500 à 5000 V) est appliquée entre celles-ci. La décharge est auto-entretenu grâce à l'émission d'électrons secondaires [57,58].

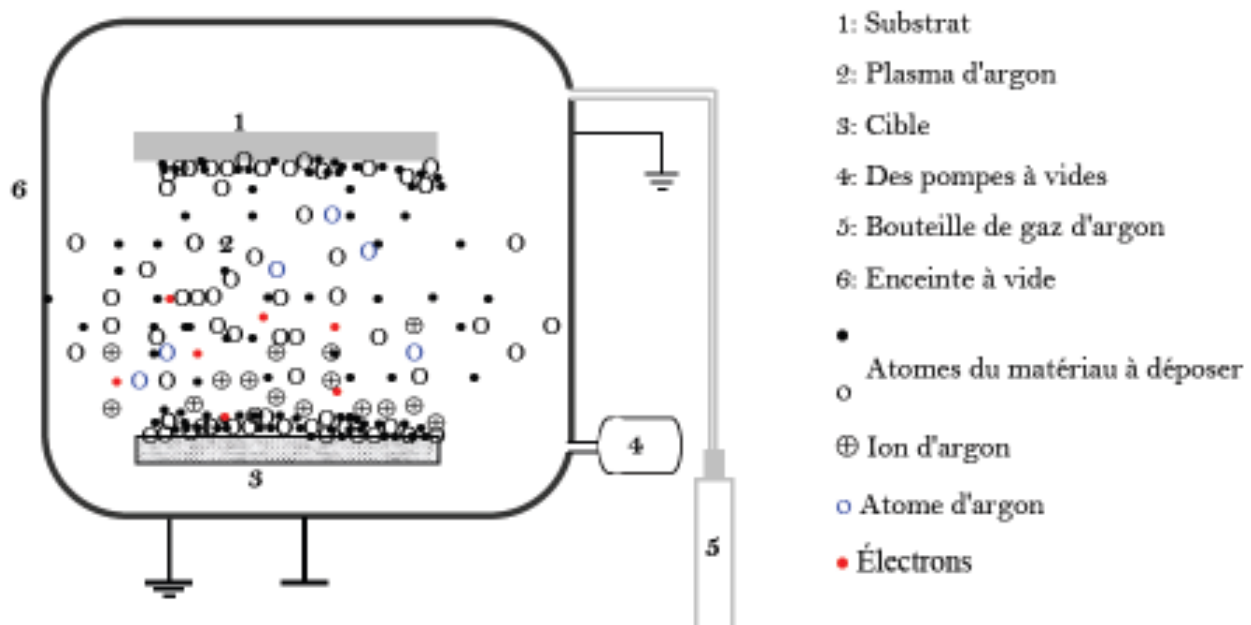


Figure I.15 : Schéma synoptique de la pulvérisation cathodique.

Lorsque la décharge est déclenchée, les ions d'argon chargés positivement vont être attirés par l'électrode polarisée négativement (cible) d'où ils vont expulser sous l'effet de l'impact, des atomes de la cible et des électrons. Ces derniers vont être accélérés par le champ électrique et vont rencontrer sur leur parcours des atomes d'argon (entre autres) qu'ils vont ioniser en produisant de nouveaux électrons. Le substrat placé à quelques centimètres de la cible se recouvre alors d'une couche de matériau constituant la cible, tout comme les parois de l'enceinte d'ailleurs mais dans une moindre mesure.

Le système de pulvérisation DC que nous venons de décrire ne permet de pulvériser que des conducteurs. La pulvérisation des isolants nécessite une polarisation alternative de la cible (pulvérisation cathodique RF).

La faible densité du plasma et la faible vitesse de dépôt sont les problèmes rencontrés lors d'un dépôt par pulvérisation DC ou RF. Un dispositif supplémentaire peut augmenter le rendement de la pulvérisation DC et RF: l'effet magnétron (**Figure I.16**).

Ce perfectionnement consiste à superposer au champ électrique un champ magnétique intense (plusieurs centaines de Gauss) perpendiculaire à celui-ci. Ce champ magnétique est parallèle à la cathode et par conséquent, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode.

La décharge magnétron se caractérise par un degré d'ionisation élevé. En effet, les électrons possèdent un mouvement cycloïdal autour des lignes de champ, ceci augmente donc le taux de collisions entre ces électrons et les molécules de gaz (Argon). La pression de travail dans une enceinte équipée d'une cathode magnétron peut aller de quelques 10^{-3} Torr à quelques 10^{-4} Torr. Les particules pulvérisées vont donc se déplacer en lignes droites avec un minimum de collisions.

Dans des systèmes de pulvérisation magnétron, le champ magnétique augmente la densité du plasma ce qui a pour conséquences une augmentation de la densité de courant sur la cathode.

De grands taux de pulvérisation ainsi qu'une diminution de la température du substrat peuvent être ainsi obtenus.

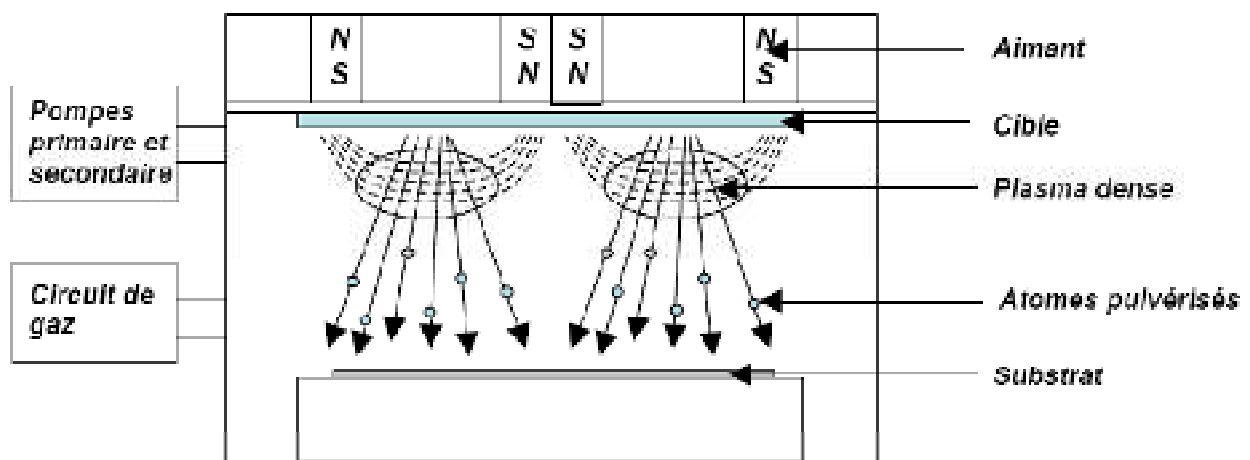


Figure I.16 : Schéma de principe du dispositif magnétron.

I.12.3. 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 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 [59], ont préparés des couches absorbantes CZTS par sulfuration d'un précurseur par voie électrolytique.

I.12.4. Electrodeposition

L'électrode position 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 fait 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 [60]. 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% [61]. Les principales limites sur les performances du dispositif dans cette étude ont été données comme la haute résistance série de 10 Ω cm². 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% [59].

I.12.5. Spray pyrolyse

Le principe de cette technique (en angl. Spray pyrolyses), dite aussi la pulvérisation chimique réactive, est basé sur la pulvérisation à l'aide d'un atomiseur, d'une solution chimique, qui contient les précurseurs du matériau à déposer, en fine gouttelettes sur un substrat chauffé.

Sous l'effet de cet échauffement, la décomposition ainsi que les réactions chimiques de ces gouttelettes sur la surface du substrat génèrent le dépôt.

Le schéma synoptique de l'équipement de cette technique est représenté sur la **figure I.17**.

Cette méthode est moins couteuse et permet de déposer des couches minces de grande surface avec des vitesses relativement élevées.

Les premières tentatives d'élaboration de CZTS par la technique de spray pyrolyse ont été réalisées en 1996 par Nakayama et Ito[62] à partir des solutions de 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. La méthode de spray pyrolyse est une technique souple et à faible coût, qui est largement utilisée pour déposer les éléniure, de sulfure et d'oxyde de films semi-conducteurs. Nakayama et Ito[62], 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 N₂ comme gaz porteur. Récemment Kamoun et al [63], 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.

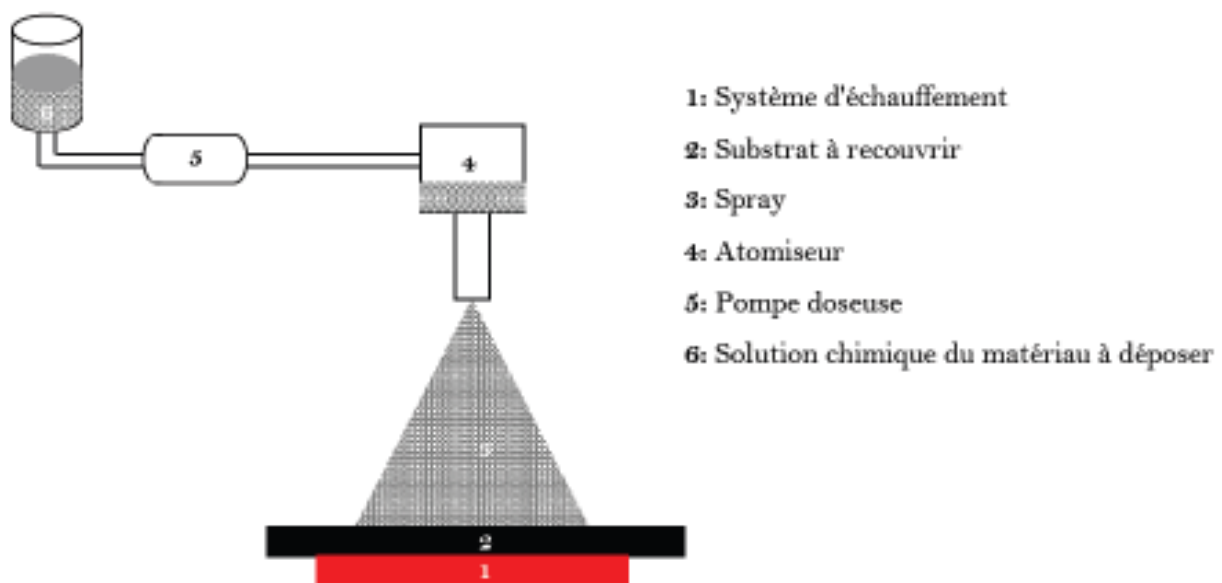


Figure I.17 : Schéma représentatif de principe dépôt par spray pyrolyse.

I.12.6. Sol gel

Cette technique consiste à préparer une suspension stable (Sol) à partir des précurseurs chimiques, du matériau que l'on veut déposer, en solutions. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé à travers un milieu liquide. Le système est

alors dans l'état gel. Ces gels dites humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [64, 65]. Le dépôt proprement dit peut être réalisé de deux manières différentes :

a. L'enduction centrifuge (en angl. spin-coating): Consiste à verser le sol ou le gel sur les substrats à revêtir mis en rotation par une tournette (**Figure I.18(a)**). En ajustant la vitesse de rotation, l'accélération et les propriétés de la solution, l'épaisseur peut être ajustée assez précisément.

b. Le trempage-retrait (en angl. dip-coating): Consiste à plonger le substrat à revêtir directement dans la solution à déposer et à le retirer. Cette technique permet de réaliser, en une seule opération, des dépôts sur les deux faces du substrat (**Figure I. 18(b)**).

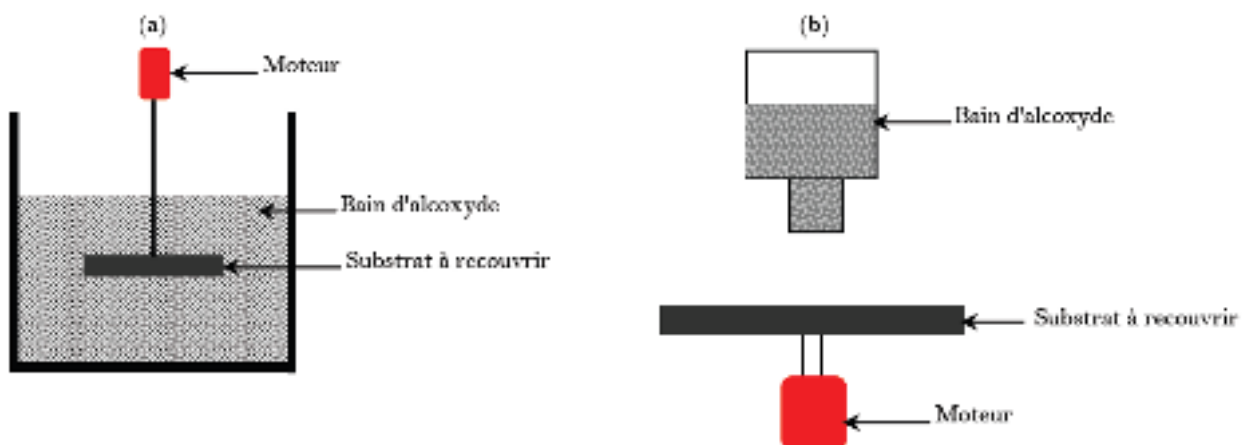


Figure I.18: Schéma descriptif de la technique de dépôt sol gel; (a): Trempage-retrait et (b): Enduction centrifuge

Chapitre II : Techniques expérimentales : Elaboration et caractérisation

II.1. Elaboration des films de CZTS

II.1.1. Le choix du procédé d'élaboration

Parmi les différentes méthodes de dépôt citées précédemment, nous avons opté dans ce travail pour la technique de spray pyrolyse qui est une technique simple, non encombrante et surtout peu coûteuse.

Cette méthode présente l'avantage de produire des matériaux oxydes avec une bonne homogénéité de dépôt sur des surfaces qui peuvent être larges, présentant un aspect rugueux et une vitesse de dépôt considérable. Elle présente aussi l'avantage d'un bon contrôle du taux de dopage et ne nécessite pas d'équipement important comparé aux méthodes de dépôt sous vide. Tout cela a permis à cette méthode de montrer ses capacités à produire des dépôts de bonne qualité.

Malgré ces nombreux avantages, le spray pyrolyse présente aussi quelques inconvénients, sur tout dans le domaine de CZTS.

- Il engendre la formation des phases secondaires comme le ZnS, le Cu_2SnS_3 , le Cu_3SnS_4 , le Cu_xS qui représentent le plus grand obstacle qui entrave l'augmentation des rendements des cellules à base de CZTS.
- Il conduit à des cristaux de faible granulométrie engendrant une perte importante au niveau du courant électrique à cause du phénomène de joint de grains.

A cause de ces inconvénients, le rendement des cellules à base de CZTS élaboré par spray pyrolyse reste un peu faible par rapport à ceux obtenus par les méthodes sous vide.

C'est dans ce contexte que se situe notre principal objectif dans ce travail de recherche qui concerne la mise au point et le développement d'une technologie facile et simple à mettre en œuvre, qui permet d'élaborer des couches minces de CZTS avec de bonnes qualités structurales, morphologique et optiques.

II.1.2. Préparation de la solution de dépôt

La solution à pulvériser contenant les espèces métalliques (Cu, Zn et Sn) ainsi le soufre, a été réalisée par dissolution dans 1000 ml d'eau dés ionisée les composés suivants :

- 0.548 gr d'acétate de Zinc dihydraté ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, >98% de RECTAPUR)
- 0.876 gr de tétrachlorure d'étain ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, >99% de Fisher Scientific).

- 0.852 gr de bichlorure de cuivre ($\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, >99% de Analar NORMAPUR)
- 1.52 gr de La thiourée ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, >99% de riedel-de haën).

Les quantités introduites ont été choisies afin d'obtenir une solution avec des rapports molaires Cu/Zn/Sn/S de 2:1:1: 8, menant par la suite à un composé stœchiométrique en CZTS de type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. La thiourée est introduite en excès pour compenser la perte en soufre due au chauffage du substrat et pour maintenir le cuivre sous forme d'un complexe soluble.

II.1.3. Préparation des substrats

La qualité du dépôt et les résultats de différentes caractérisations dépendent énormément de l'état du substrat ainsi que de sa propreté.

Avant le dépôt des films, les substrats en verre ont subi un nettoyage rigoureux afin d'éliminer toute trace d'impuretés qui peuvent modifier la qualité et l'adhésion des films.

Le protocole suivant décrit les différentes étapes de nettoyage effectué :

- Nettoyage par détergent dans l'eau bouillante pendant 15 minutes.
- Rinçage par de l'eau dés ionisée suivi par séchage par un flux d'azote.
- Immersion dans l'acétone sous ultra-sons pendant 15 minutes suivie par un rinçage avec de l'eau dés ionisée.
- Immersion dans l'éthanol pendant 15 minutes sous ultra-sons.
- Rinçage avec de l'eau distillée suivi par un séchage par un flux d'azote.

II.1.4. Dépôt de couches

La **figure II.1** représente l'image de dispositif utilisé pour élaborer des couches minces de CZTS.

Ce dispositif est constitué essentiellement des éléments suivants :

- Un générateur ultrason destiné à la production des ondes ultrasoniques courtes, nécessaires pour la transformation de la solution au niveau de l'atomiseur, en jet de gouttelette très fine.
- Une solution de précurseurs : sa composition est déterminée par les corps, les réactifs dissous dans le dissolvant, selon un rapport stœchiométrique prédéterminé.
- Un atomiseur ultrasonique : La partie la plus importante. Il crée un brouillard en soumettant la solution à une vibration haute fréquence générée par un transducteur ultrasonique. Ce dispositif délivre des gouttes de diamètre très faible. La taille des gouttes dépend des propriétés physiques de la solution et de la fréquence de la vibration, sa distribution est de l'ordre de 1-10 micromètre.
- D'une résistance chauffante (pour le substrat) et d'un régulateur de température.

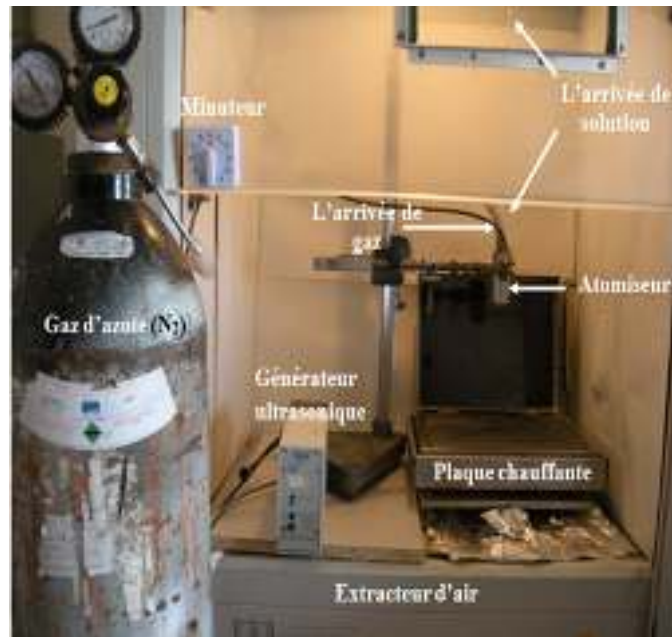


Figure II.1 : Photo de dispositif de spray ultrasonique

II.1.5. Traitement thermique

Le traitement thermique est réalisé dans un four tubulaire monté au sein du CRTSE (**Figure II.2**). Il est capable d'effectuer des recuits allant jusqu'à une température de 700 °C.

Le four est constitué :

- d'un tube en quartz relié à une bouteille de gaz, afin de contrôler l'atmosphère de recuit,
- d'un four constitué de deux plaques de céramique et de plâtre,
- d'un générateur de courant de marque ALTERNOSTAT pour chauffer le four par effet joule avec des résistances,
- d'un thermocouple,
- d'un régulateur de marque EUTOTHERM qui permet de visualiser et de contrôler la température du four,
- d'une fiole remplie d'huile pour détecter et maîtriser le débit du gaz entrant dans le tube de pyrex.



Figure II.2 : Four tubulaire utilisé pour le recuit

Après dépôt, les échantillons ont subi un traitement thermique à 550°C). La sulfuration est réalisée avec une poudre de soufre déposée à l'entrée de four afin d'assurer une atmosphère sulfureuse sous l'effet de la température (**Figure II.3**).

Nous avons choisis trois durée de traitement, 30, 60 et 90 minutes afin d'étudier l'effet de la durée de recuit sur les propriétés optiques, structurales et morphologiques.

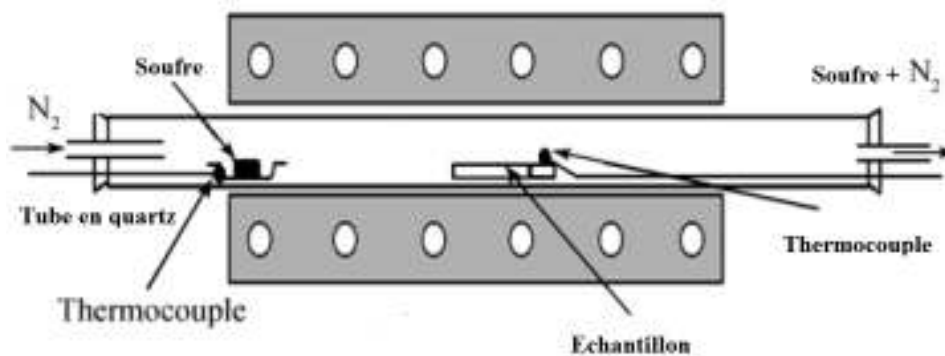


Figure II.3 : Schéma de système de recuit et l'introduction du soufre



Figure II.4 : Exemple de dépôts de CZTS réalisés sur des substrats en verre.

II.1.6. Les avantages de la technique de dépôt spray ultrasonique

- Un large choix de précurseurs est envisageable
- le composé doit être soluble dans un solvant afin que la solution puisse être atomisée.
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique
- Méthode simple, apport du précurseur par fine pulvérisation.
- Haute vitesse de dépôt car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
-

II.1.7. Les inconvénients

- Il engendre la formation des phases secondaires comme le ZnS, le Cu_2SnS_3 , le Cu_3SnS_4 , le Cu_xS qui représentent le plus grand obstacle qui entrave l'augmentation des rendements des cellules à base de CZTS.
- Il conduit à des cristaux de faible granulométrie engendrant une perte importante au niveau du courant électrique à cause du phénomène de joint de grains.

II.2. Caractérisation et méthodes d'analyses

II.2.1. Analyses optiques par Spectrophotométrie UV-Vis

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200-400 nm) du visible (400-750 nm) ou du proche infrarouge (750 -1400 nm). Elle a

été utilisée pour mesurer la transmittance totale (T).

La spectrophotométrie UV / Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière. Pour la transmittance (T), l'échantillon est placé entre une source lumineuse et un détecteur et on mesure le rapport entre I_0 (intensité du faisceau lumineux incident) et I (intensité du faisceau lumineux Transmis) (**Figure II.5**). La transmittance en pourcentage peut être déduite selon l'équation suivante :

$$T (\%) = \frac{I}{I_0} \times 100 \tag{II-1}$$

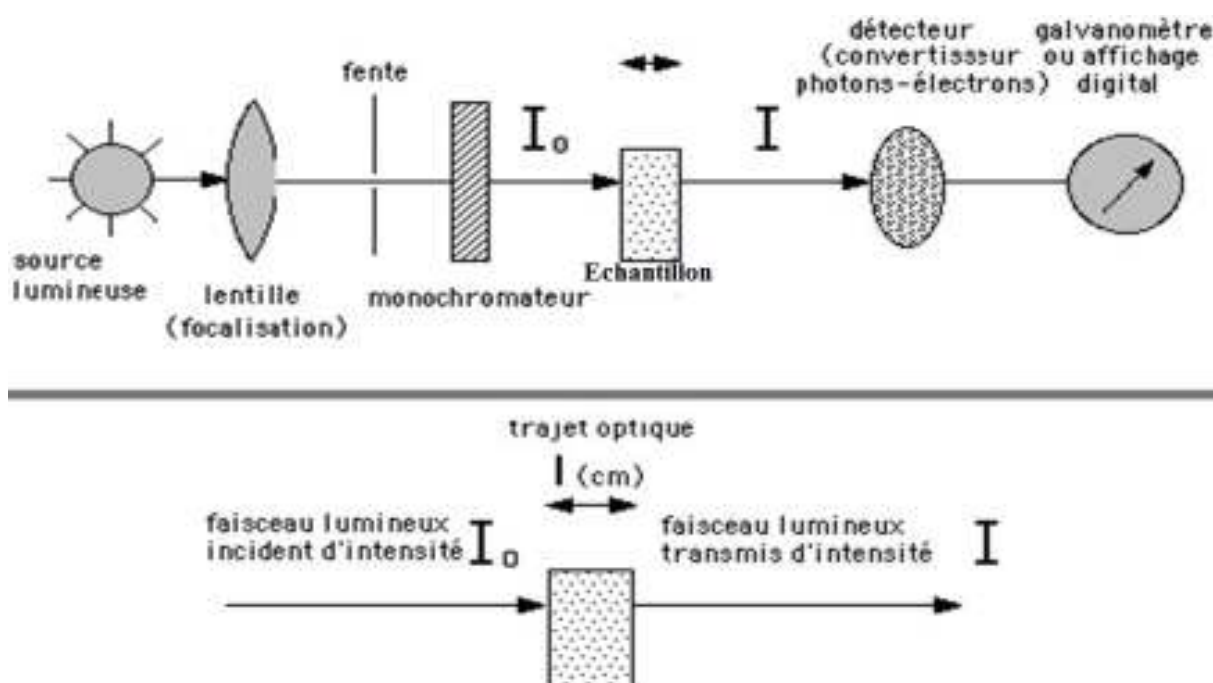


Figure II.5 : Principe de spectrophotomètre. [66]

Cette analyse a été réalisée par un spectrophotomètre VARIAN type (carry 500) (**Figure II.6**). C'est un instrument à double faisceaux avec deux sources. Il est doté d'un double monochromateur en double faisceaux dont la forme spectrale s'étend de 200 à 3000 nm. Le montage lithrow des monochromateurs réduit le bruit de fond photométrique de la lumière parasite et procure une excellente résolution.

Les bandes passantes sont finement contrôlées et varient de 0.01 à 5 nm dans l'UV-Visible et de 0.04 à 20 nm dans le NIR. Cette optique permet aussi des mesures très précises aux faibles niveaux de transmission (signaux de faible intensité). Le Cary 500 est doté aussi de deux détecteurs ; l'un est un photomultiplicateur R298 et l'autre est au sulfure de plomb (PbS) de 95 mm²

de surface. Il est équipé de deux sources lumineuses; une lampe à arc au deutérium pour les UV et une lampe halogène de tungstène (Visible – NIR).



Figure II.6 : Spectrophotomètre de type Carry 500 (UVISEL, HoribaScientific)

II.2.2. Analyse élémentaire par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire est un procédé d'analyse de surface connu sous le nom de SIMS, d'après l'acronyme anglais signifiant secondary ion mass spectrometry qui consiste à bombarder la surface de l'échantillon à analyser avec un faisceau d'ions primaires (**Figure II.7**). L'échantillon est alors pulvérisé, et une partie de la matière pulvérisée est ionisée. Ces ions secondaires sont alors accélérés vers un spectromètre de masse qui permettra de mesurer la composition élémentaire, isotopique ou moléculaire de la surface de l'échantillon.

Deux modes de fonctionnement sont alors possibles :

- Le mode statique qui permet de déterminer la composition des espèces ioniques à la surface de l'échantillon,
- Le mode dynamique ou profil ; l'érosion permanente de la surface par le faisceau d'ions primaires permet de suivre la répartition en profondeur des espèces ioniques

Le SIMS est la technique d'analyse de surface la plus sensible, mais présente plus de difficultés dans l'interprétation quantitative précise que d'autres techniques.

Cette analyse a été réalisée avec un spectromètre Cameca de type 4FE7 (CRTSE) (**Figure II.8**).

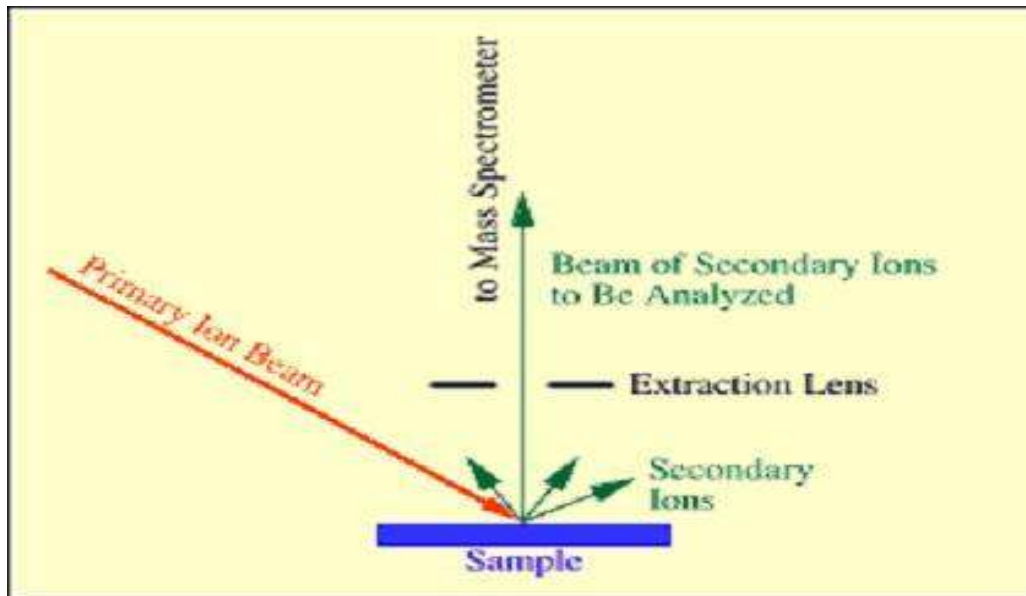


Figure II.7 : Principe d'un spectromètre de masse à ionisation Secondaire (SIMS) [67]



Figure II.8 : Un spectromètre Cameca de type 4FE7

II.2.3. Analyses Structurales par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, une technique d'analyse non destructive, permet de caractériser la composition moléculaire et la structure externe d'un matériau. Contrairement au spectre DRX, le spectre Raman fournit une empreinte des liaisons présentes dans l'échantillon.

Un banc de spectrométrie Raman est généralement composé d'une source laser dont la lumière excitatrice est amenée sur l'échantillon à analyser (par fibres ou par chemin optique) (Figure II.9). La lumière diffusée par l'échantillon est recueillie et filtrée pour s'affranchir de la fréquence excitatrice et n'analyser que les fréquences Raman contenant les informations de l'échantillon. Cette lumière est ensuite diffractée par un réseau vers un détecteur de type caméra CCD.

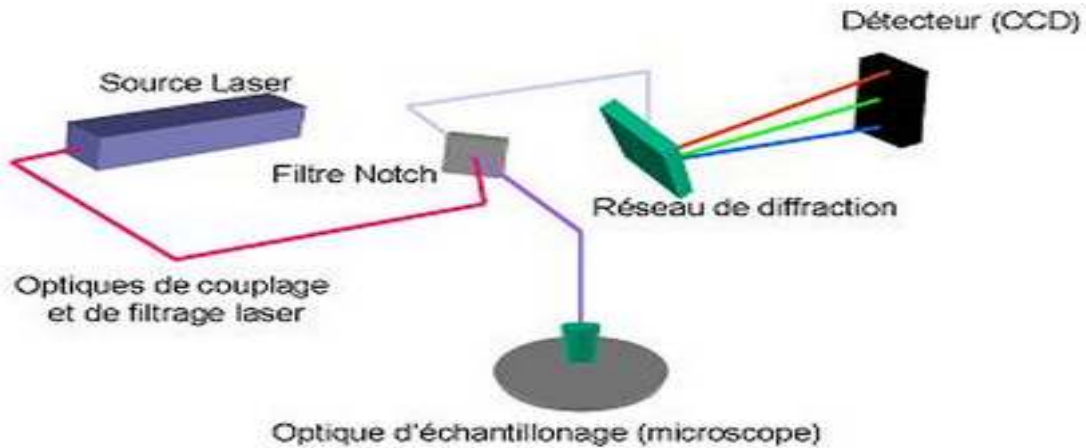


Figure II.9 : Représentation schématique d'un spectromètre Raman [68]

L'analyse repose sur le principe de la diffusion inélastique de la lumière (l'effet Raman) par un milieu. Lorsqu'un matériau est soumis à une source excitatrice monochromatique (de type laser) de fréquence ν_0 va diffuser une partie de la lumière incidente de fréquence ν_{diff} (Figure II.10).

- Si $\nu_{diff} < \nu_0$ on a la diffusion Raman Stokes
- Si $\nu_{diff} > \nu_0$ on a la diffusion Raman anti-Stokes

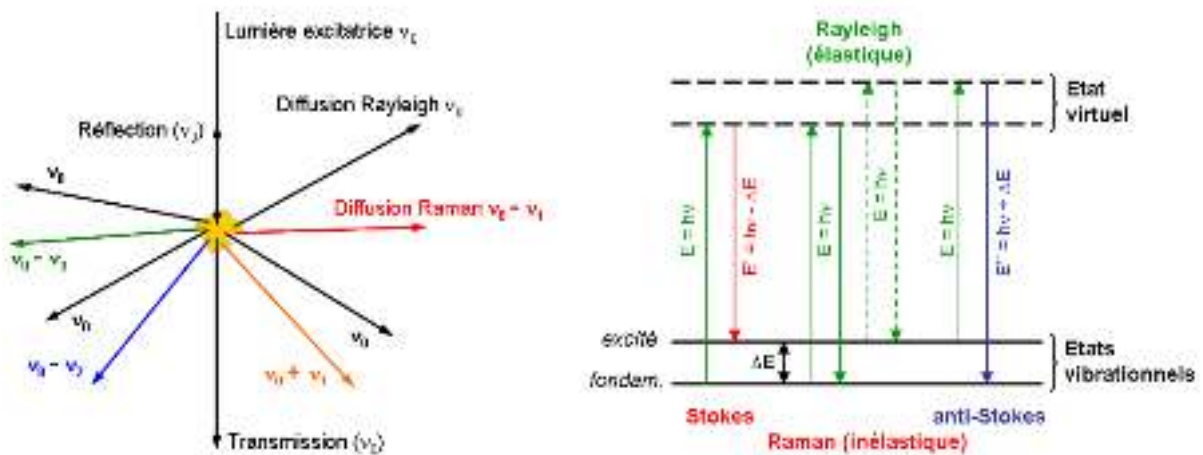


Figure II.10 : Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman [69]

Le spectromètre Raman utilisé dans ce travail est de haute résolution spectrale de type HORIBA T64000. Il est équipé d'une source Laser Ar-Kr multi-raie et d'un Triple monochromateur (**Figure II.11**).



Figure II.11 : Un spectromètre Raman à haute résolution spectrale de type HORIBA T64000

II.2.4. Analyses morphologiques par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

L'étude de ces images permet d'accéder à une description morphologique et structurale de la surface en visualisant la forme et la dimension des particules constituant le matériau.

Le principe est basé sur l'interaction électron matière d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié (**Figure II.12**).

Les principales interactions électron matière sont :

- les électrons rétrodiffusés, d'énergie comparable à celle des électrons incidents - les électrons secondaires, arrachés à la matière par les électrons incidents ou rétrodiffusés, d'énergie beaucoup plus faible
- les électrons Augier, de très faible énergie, ne pouvant être étudiés que dans des conditions d'ultravide - les photons visibles (cathodoluminescence) spécifiques de certains matériaux ou impuretés
- les photons X, donnant accès à l'analyse de la composition chimique

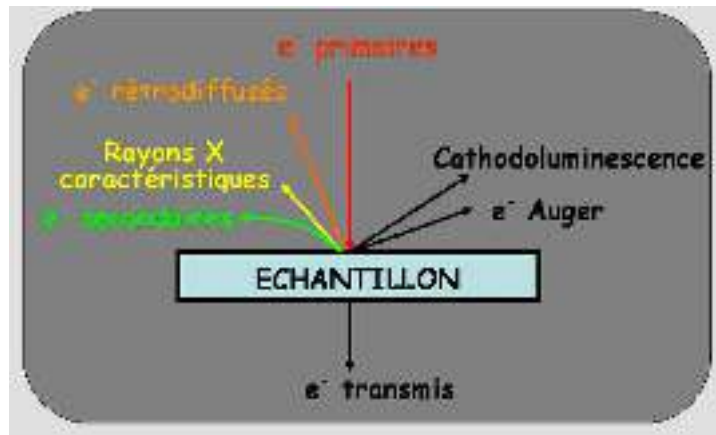


Figure II.12 : Signaux produits par interaction d'un électron primaire avec l'échantillon

Dans ce travail, les images de nos échantillons sont obtenues à l'aide de microscopes de différents types. PHILIPS type SEM 505, Jeol JSM 6360LV et Jeol JSM 6400F (**Figure II.13**).



Figure II.13 : Un Microscope de type JEOL JSN 6360 LV.

Chapitre III: Résultats expérimentaux et interprétations

III.1. Propriétés structurales

La diffraction des rayons X (DRX) est généralement utilisée pour étudier les propriétés structurales des matériaux. Pour les composés CZTS, la DRX toute seule ne suffit pas pour l'analyse structurale. Car il est impossible de distinguer entre le CZTS, le ZnS et le Cu_2SnS_3 .

Ainsi, la spectroscopie Raman est largement utilisée comme méthode complémentaire de caractérisation d'échantillons CZTS, qu'ils soient sous forme de poudre, ou déposés sous forme de couches minces.

Les phases secondaires Cu_xS (CuS , Cu_2S), ainsi que les composés Sn_xS_y (SnS , SnS_2 , Sn_2S_3), peuvent être facilement identifiées par la DRX, puisqu'elles présentent des pics de diffractions nettement distincts de celles du CZTS. Cependant, comme le montre la **figure III.1**, il est très difficile, voire impossible de distinguer les phases ZnS et Cu_2SnS_3 de la phase CZTS au moyen de la DRX. En effet, la phase cubique ZnS, montrée sur la figure ci-dessous présente une structure cristalline très similaire à celle du CZTS. Par conséquent, le spectre de diffraction de ZnS se superpose à celui de CZTS.

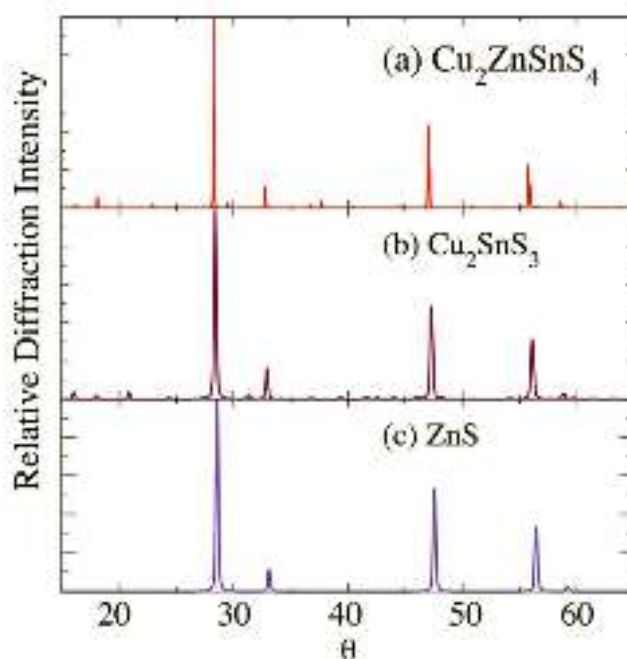


Figure III.1 : Diffractogrammes DRX simulés pour les phases k esterite CZTS, CTS et ZnS[70]

Pour les composés CTS, seule la phase Cu_2SnS_4 orthorhombique peut être détectée par la DRX dans les échantillons de CZTS. Par contre, à cause de similarités structurales cristallines évoquées dans le cas de la phase cubique ZnS , les pics de diffractions des phases Cu_2ZnSn_3 cubiques et tétraogonales se confondent à celles du CZTS. Ces chevauchements des pics de diffraction des phases secondaires ZnS et Cu_2ZnSn_3 à celles du composé CZTS est la raison pour laquelle il est nécessaire de faire appel à la spectroscopie Raman.

En plus d'être une technique alternative pour confirmer les résultats de la DRX, la spectroscopie Raman permet notamment la recherche et l'identification d'impuretés (phases secondaires) dans les composés CZTS.

Le tableau III.1 récapitule toutes les positions des pics raman du matériau CZTS et ses différentes phases secondaires.

Composés	Pics Raman	
	Pic principal	Pics secondaires
CZTS	338, 336	251, 287, 368, 375
ZnS	218, 275, 351, 355	
Cu_2SnS_3 (tétraogonale)	297, 318, 351	
Cu_2SnS_3 (cubique)	303, 355	
Cu_3SnS_4	295, 318, 348	
$\text{Cu}_2\text{-xS}$	475	
SnS	163, 189, 220, 288	
Sn_2S_3	304, 307	
SnS_2	215, 315	

Tableau III.1 : Pics Raman du matériau CZTS et ses différentes phases secondaires [71]

La **figure III.2** présente les spectres Raman en fonction de la durée de traitement thermique obtenus avec une excitation à $\lambda = 633$ nm. Les résultats confirment la présence de la phase CZTS dans tous les échantillons, notamment par la présence du pic à 332 cm^{-1} caractéristique de la phase k esterite de CZTS. Le pic à 469 cm^{-1} confirme la formation Cu_{2-x}S . Nous constatons, qu'aucun pic caract eristique des diff erentes phases secondaires n'est observée.

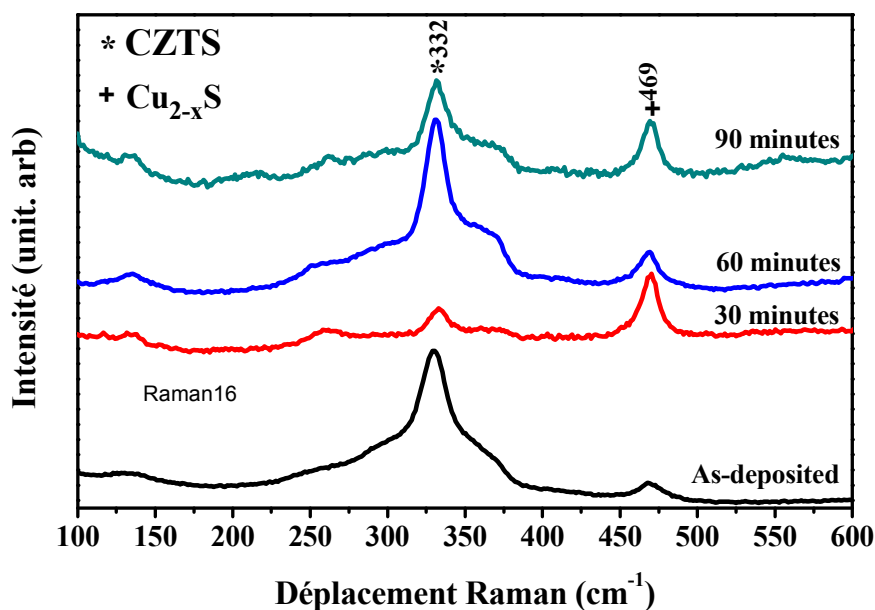


Figure III.2 : Déplacements Raman de diff erents dépôts en fonction de la durée de traitement

III.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des films ont été caractérisées par spectroscopie de transmission. A partir des spectres dans la **figure III.3**, nous observons qu'à partir de $\lambda = 900$ nm, la transmittance commence à décroitre rapidement. Cette longueur d'onde nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.

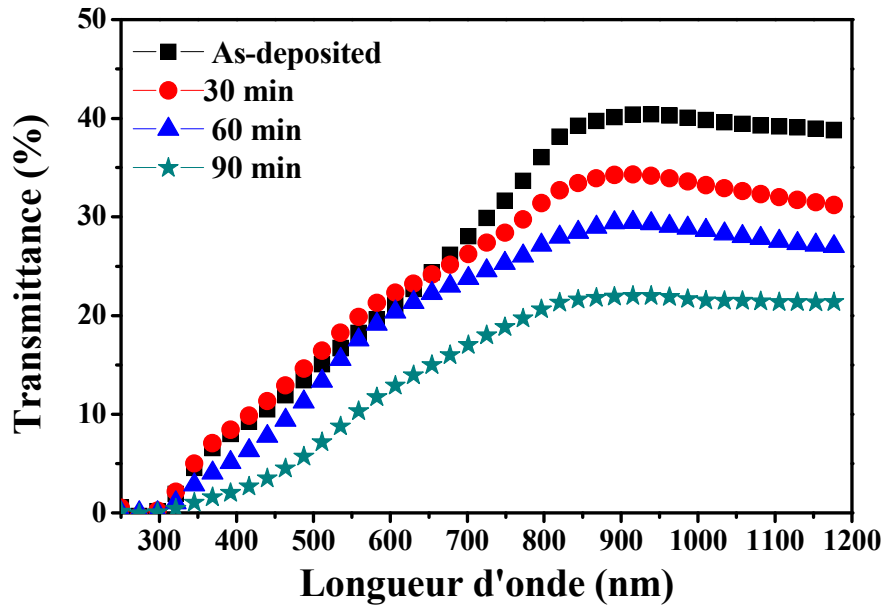


Figure III.3 : Evolution des spectres de dispersion de la transmittance en fonction de la durée de traitement

III.2.1. Détermination du coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer [72]:

Pour une couche mince d'épaisseur d , la dispersion du coefficient d'absorption $\alpha(E)$ est donnée à partir la relation suivante:

$$\alpha(E) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T(E)} \right) \quad (\text{III-1})$$

Des observations transversales par MEB ont montré que l'épaisseur moyenne des couches déposées est de l'ordre de $d = 1.8 \mu\text{m}$ (Figure III.4).

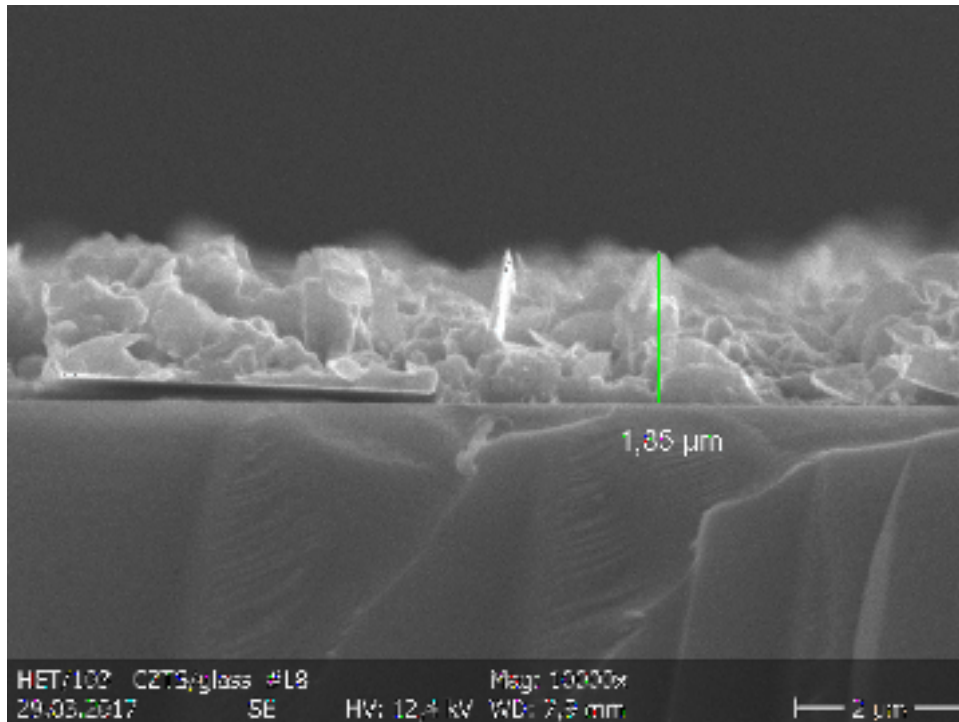


Figure III.4 : Vue en coupe d'une couche de CZTS non traitée thermiquement.

La dispersion de coefficient d'absorption $\alpha(E)$ pour les différents échantillons est illustrée dans la **(Figure III.5)**. Les résultats montrent que la valeur de α est supérieure à 10^4 cm^{-1} dans le domaine du spectre visible pour tous les échantillons. Le coefficient d'absorption apparaît constant jusqu'à $E = 1.5 \text{ eV}$. Tandis qu'il augmente en décalant vers les grandes énergies. Nous constatons aussi, que α est d'autant plus important que la durée de traitement thermique est importante. Avec les valeurs obtenues, notre CZTS peut absorber la quasi-totalité du spectre solaire sur une profondeur de 1.5-2 μm , ce qui lui rend très adéquat pour des applications photovoltaïques.

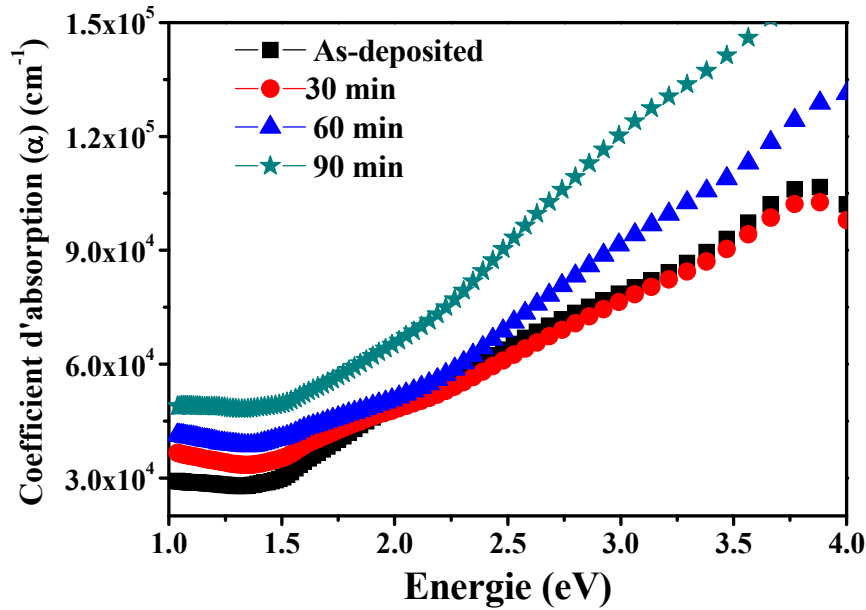


Figure III.5 : Evolution de la dispersion du coefficient d’absorption en fonction de la durée de traitement.

III.2.2. Détermination de la largeur de la bande interdite

Par la méthode de transition directe, l’énergie de gap (E_g) est estimée en utilisant l'approximation de Tauc [73] relative à une transition permise directe. Elle estime que la variation du coefficient d'absorption en fonction d'énergie $[\alpha(E)]^m$ est linéaire à proximité du seuil d'absorption (E_g) et peut être décrite par l'équation III-2. L'indice m dépend du type de transition ; pour une transition permise, $m = 2$ pour un gap direct et égal à 0.5 pour un gap indirect.

$$[\alpha(E)]^m = A(E - E_g) \tag{III-2}$$

où A est une constante de matériaux

En combinant Equation .III-1 avec Equation .III-2, on obtient :

$$[(E) \cdot \ln\left(\frac{1}{T(E)}\right)]^m = d \cdot A(E - E_g) \tag{III-3}$$

Nous remarquons que : $[(E) \cdot \ln\left(\frac{1}{T}\right)]^2 \Big|_{E \rightarrow E_g} \rightarrow 0$

En traçant $[(E) \cdot \ln\left(\frac{1}{T(E)}\right)]^m$ en fonction de E, E_g est déduit par extrapolation de la meilleure portion linéaire jusqu'à 0. Le point d'intersection avec l'axe des abscisses (E) désigne E_g comme il est montré dans la **figure III-6**.

Comme le CZTS est un matériau à gap direct, nous avons tracé $[(E) \cdot \ln\left(\frac{1}{T}\right)]^2$ en fonction de E (**Figure III-6**).

A partir des résultats, un léger élargissement de la bande interdite est observé par l'augmentation de la durée de traitement thermique. Le gap optique tend vers une valeur maximale de 1.58 eV pour une durée de recuit de 60 min, puis il décroît vers une valeur de 1.56 eV pour une durée de recuit de 90 min. Toutes les valeurs du gap oscillent entre 1.55 et 1.58 eV et restent dans l'intervalle approprié pour application photovoltaïque.

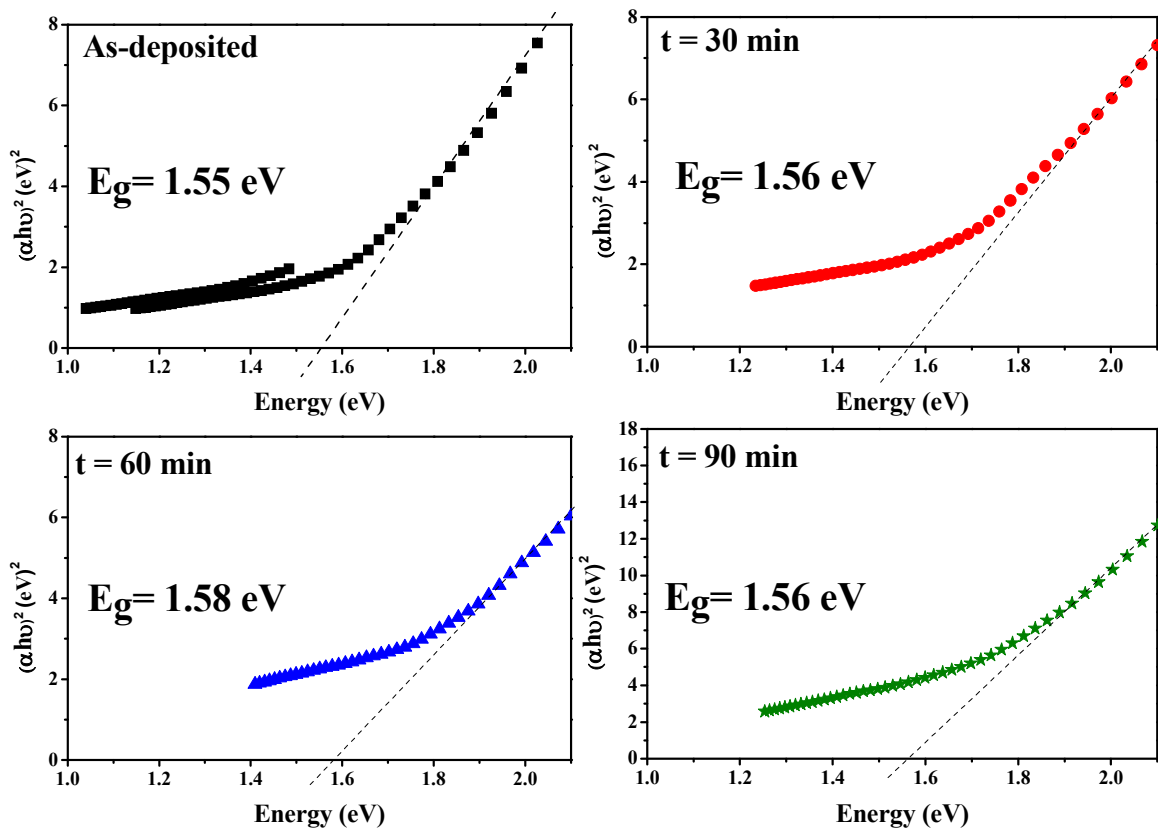


Figure III.6 : Détermination de gap optique direct pour différentes durées de traitement.

III.3. Propriétés morphologiques

Les observations microscopiques réalisées avec un faible grossissement montrent des surfaces homogènes de structure granulaire le long de la surface scannée (**Figure III-7**). Aucun craquage

n'est observé. La structure morphologique apparait fortement affectée par la durée de traitement thermique.

Une deuxième observation réalisée avec un grossissement plus élevé révèle clairement l'influence de temps de recuit (**Figure III-8**). Pour le dépôt sans recuit, les grains ont une forme d'aiguille. Sous l'effet de la durée de recuit, ils tendent à s'agglomérer, menant à des grains plus importants de structure de plus en plus sphérique. La taille de grain le plus important est obtenu à une durée de 90 min, il oscille entre 1 à 2 μm , la granulométrie optimale pour une application photovoltaïque. 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.

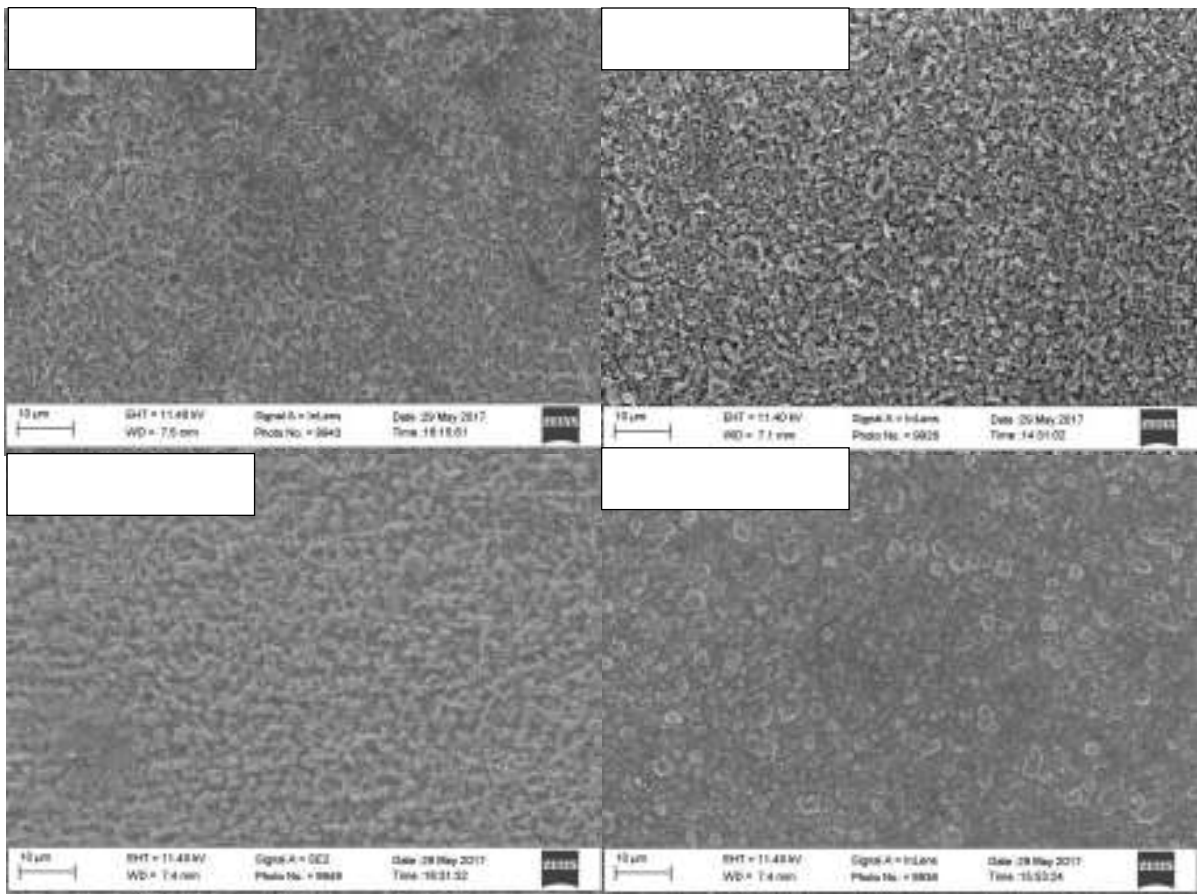


Figure III.7 : Evolution de la morphologie de dépôts de CZTS avec la durée de traitement (avec un faible grossissement)

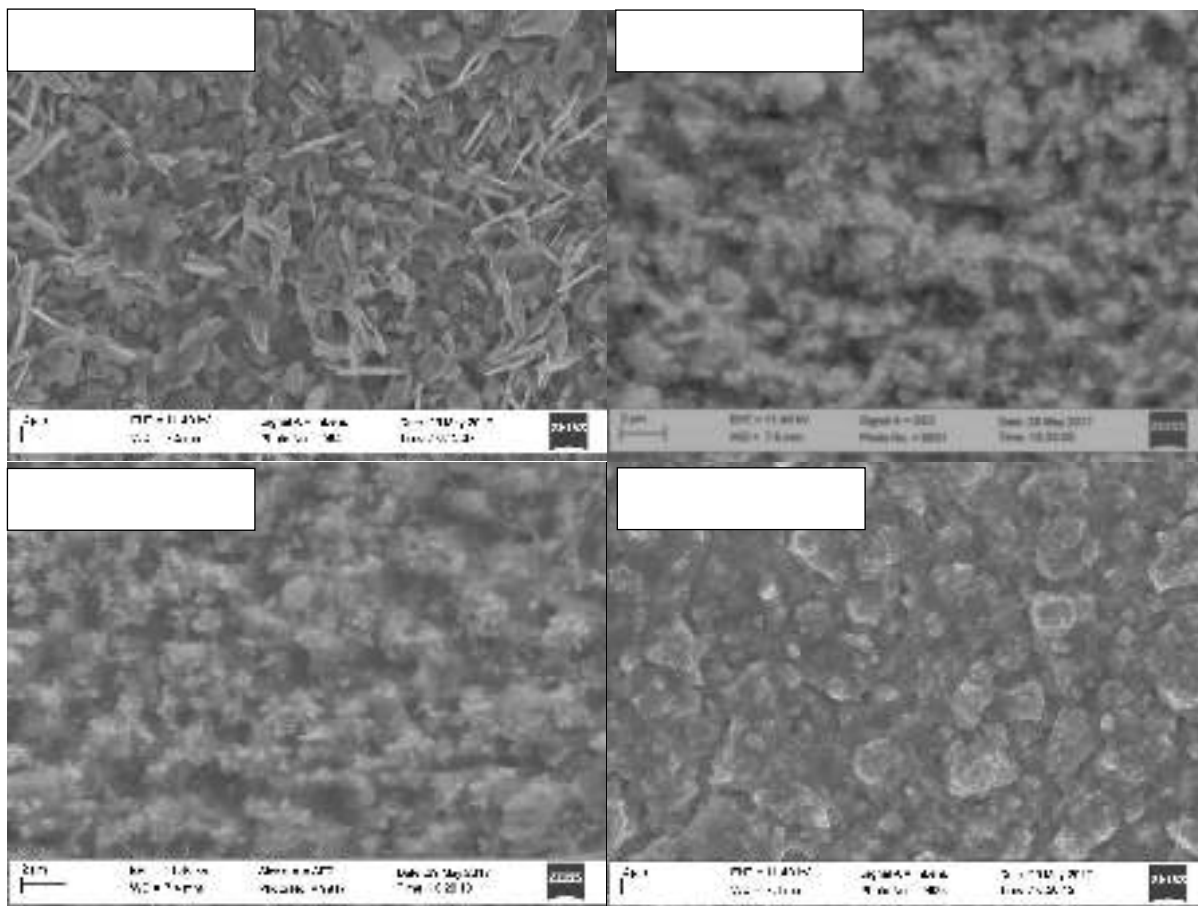


Figure III.8 : Evolution de la morphologie de dépôts de CZTS avec le durée de traitement (avec un grand grossissement)

III.4. Profil élémentaire des constituants par SIMS

La **figure III.9** montre les profils de concentration des différentes espèces Cu, Zn, Sn et S, présentes dans les films. Pour le dépôt non traité thermiquement (**figure III.9 (a)**), les spectres de tous les constituants présentent un profil constant. D'où, une bonne répartition des quatre éléments le long du matériau jusqu'à le substrat. De la surface, à l'interface dépôt-substrat, l'allure des spectres relatifs aux atomes de cuivre prends un aspect croissant sous l'effet de recuit. Ceci, peut être expliqué par une migration d'atomes de cuivre vers l'intérieur du matériau. L'étain, le soufre et le Zinc gardent la même allure après traitement thermique, bien qu'une légère décroissance est observée pour le spectre de Sn dans le dépôt de CZTS traité pendant 90 minutes (**figure III.9(c)**).

Les interfaces sont bien distinctes ce qui confirme l'uniformité des épaisseurs et la bonne adhérence. De plus, aucune diffusion de l'un de ces éléments n'est observée. Dans l'ensemble, le profil de la répartition des constituants reste presque invariant, ce qui confirme une bonne homogénéité de nos dépôts.

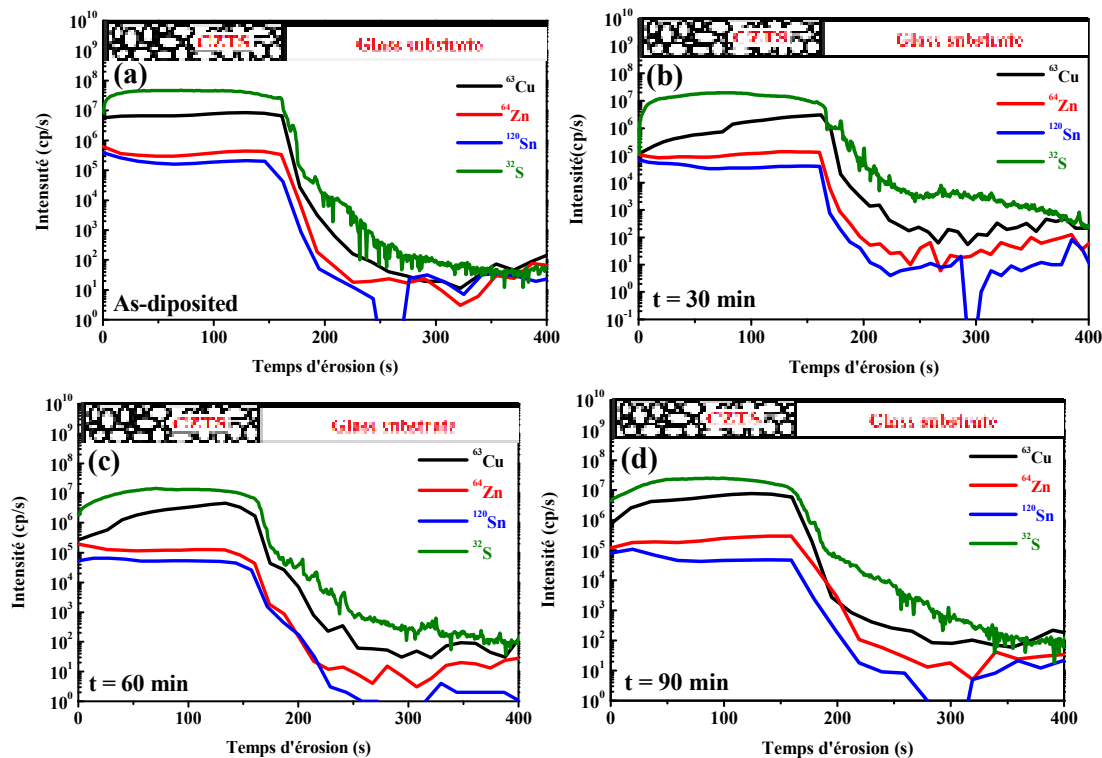


Figure III.9 : Profils SIMS de dépôt de CZTS à différentes durées de recuit.

Conclusion générale

Nous avons au cours de ce travail réalisé des couches à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sur des substrats en verre. Le procédé de pulvérisation ultrasonique a été choisi pour l'élaboration de ces matériaux.

Le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité de mise en œuvre, sa souplesse et le non recours à un quelconque pompage.

L'influence de la durée de traitement thermique sous atmosphère azote/soufre sur les propriétés optiques, structurales et morphologiques a été investiguée. Dans ce contexte, nous avons élaboré quatre séries de dépôts avec différentes durées de recuit (non traité, 30, 60 et 90 minutes).

Les résultats obtenus à partir de la caractérisation par raman sur les films déposés ont montré la formation du matériau CZTS désiré avec la formation de Cu_{2-x}S comme la seule phase secondaire.

L'étude optique a montré une bonne qualité optique de nos dépôts. La dispersion de coefficient d'absorption $\alpha(E)$ est supérieure à 10^4 cm^{-1} dans le domaine du spectre visible pour tous les échantillons. D'où la quasi-totalité du spectre solaire peut être absorbé sur une profondeur de 1.5-2 μm . Nous constatons aussi, que α est d'autant plus important que la durée de traitement thermique est importante. Toutes les valeurs du gap oscillent entre 1.55 et 1.58 eV et restent dans l'intervalle approprié pour application photovoltaïque.

Pour le dépôt sans recuit, les grains ont une forme d'aiguille. Sous l'effet de la durée de recuit, ils tendent à s'agglomérer, menant à des grains plus importants de structure de plus en plus sphérique. La taille de grain la plus importante est obtenue à une durée de recuit de 90 minutes, elle oscille entre 1 à 2 μm , la granulométrie optimale pour une application photovoltaïque.

L'analyse du profil élémentaire des constituants par SIMS a montré dans l'ensemble, une bonne répartition de Cu, Zn, Sn et S le long du matériau. Les interfaces sont bien distinctes ce qui confirme l'uniformité des épaisseurs et la bonne adhérence avec le substrat.

L'étude de la durée de traitement thermique a montré que les dépôts traités pendant 90 minutes présentent les meilleures propriétés pour application comme couche absorbante dans le domaine des cellules solaires à couche minces. À partir des solutions métalliques, nous avons montré qu'il est possible avec le procédé spray ultrasonique de préparer des films de CZTS de qualités optiques, structurales et morphologiques adéquates pour le domaine photovoltaïque.

Bibliographie

1. EPIA. Global market outlook for photovoltaics: 2013-2017.
2. https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89nergie_solaire_photovolta%C3%AFque
3. Fthenakis, V. *MRS Bull.* **2012**, *37*, 425–430.
4. Fthenakis, V. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2009**, *13*, 2746–2750.
5. S. Anwar, H. Efstathiadis, S. Qazi, “Handbook of Research on Solar Energy Systems and Technologies”, Engineering Science Reference Pub., 2012
6. J. R. S. Brownson, “Solar Energy Conversion Systems”, Academic Press, 2014
7. S. A. Kalogirou, “Solar Energy Engineering. Processes and Systems”, Academic Press, 2014
8. T. Ohta, Solar-Hydrogen Energy Systems, Pergamon Press, 1979
9. H. K. Gupta, S. Roy, “Geothermal Energy: An Alternative Resource for the 21st Century”, Elsevier Science, 2006
10. T. B. Reed, A. Das, “Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems”, The Biomass Energy Foundation Press, 1988
11. J. Metzdorf, S. Winter, T. Wittchen, *Metrologia*, *37*, 573 (2000).
12. American Society for Testing and Materials (ASTM), G173-03, ISO 9845-1 (1992).
13. R.J. Komp, *Practical Photovoltaics*, aatec Publications, Ann Arbor, MI, 109 (1981)
14. E. Bundgaard, S.E. Shaheen, F.C. Krebs, D.S. Ginley, *Sol. En. Mat. Solar Cells*, **91**, 1631(2007).
15. Académie des sciences. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’Académie des sciences. Gauthier-Villars (Paris), 1835.
16. Fritts. On a new form of selenium photocell. *American Journal of Science*, *97*, 1883.
17. D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, *25*(5) :676–677, 1954.
18. N.M. Haegel and al. « Terawatt-scale photovoltaics : trajectories and challenges », *Science*, 14 April 2017 issue 6334, p. 141
19. ABDERREZEK MAHFOUD. Mémoire de Doctorat en Sciences, « **Modélisation des cellules solaires Tandem à couches minces et à haut rendement** ». Université Sétif 1, Février 2015.
20. Collection « physique semi- conducteurs : Fondamentaux » Noel SERVAGENT-Ecole des Mines

de Nantes , 2007.

21. These de Master de Mm BOUDJERAD Fatiha épouse MAGHNIN, Amélioration du Rendement Énergétique de Cellules Photovoltaïques en Couche Minces à base de CZTS , Université Abou Bekr Belkaide de Tlemcen (3Juillet 2013).
22. N. Touafek, M. S. Aida and R. Mahamdi, « Cuinse Solar Cells Efficiency Optimization », American Journal of Materials Science, Vol. 2, 2012, pp. 160.
23. J. Pouzet, J. C. Benede, A. Khellil, H. Essaidi and S. Benhida, « CdS thin films growth by ammonia-free chemical bath deposition technique », Thin Solid Films, Vol. 208, 1992, pp.252.
24. B. Von Roedern, Proc of the NCPV and Solar Program Review Meeting, 552, (2003).
25. D. E Carlson and C. R. Wronski, Appl Phys Lett. 31, 292, (1976).
26. W. Kruhler, R. Plattner and J. Grabmaier, Proc 8th European Photovoltaic Solar Energy Conference. 821, Florence, (1988).
27. E. Gunzel, F. Karg and R. Plattner, Proc of 8th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 871, Florence, (1988).
28. T. Negami, N. Kohara, M. Nishitani and T. Wada, « Intrinsic limit of electrical properties of transparent conductive oxide films », Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, Vol. 33, 1994, pp. L1251.
29. T. Walter, R. Herberholz, C. Müller and H. W. Schock, « Determination of Defect Distributions from Admittance Measurements and Application to Cu(In,Ga)Se₂ Based Heterojunctions », J. Appl. Phys., Vol. 80, 1996, pp. 4411.
30. S. B. Zhang and S.-H. Wei, « Reconstruction and energetics of the polar (112) and (1⁻ 1⁻ 2⁻) versus the nonpolar (220) surfaces of CuInSe₂ », Phys. Rev. B, Vol. 65, 2002, pp.081402.
31. P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann and M. Powalla, « Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 20.8% », Phys. Status Solidi RRL, Vol. 8, 2014, pp. 219.
32. H. Ullah, B. Marí and H. N. Cui, « Investigation on the Effect of Gallium on the Efficiency of CIGS Solar Cells through Dedicated Software », Applied Mechanics and Materials, Vol. 448, 2014, pp. 1497.
33. L. Ribeaucourt , G. Savidand, D. Lincot and E. Chassaing. « Electrochemical study of onestep electro deposition of copper-indium-gallium alloys in acidic conditions as precursor layers for Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells », Electrochimica Acta. Vol. 56, 2011, pp.

6628.

34. A. Duchatelet, « Synthèse de couches minces de Cu(In,Ga)Se₂ pour cellules solaires par électro dépôt d'oxydes mixtes de cuivre-indium-gallium », Thèse de Doctorat, l'université de Lille1, 2012.
35. Quijie Guo, e. a. (2012) \Fabrication of 7.2 Percent Efficient CZTSSe Solar Cells Using CZTS Nanocrystals," JACS Communications, 132, pp. 17384-17386
36. Wadia, C., Alivisatos, A. P., & Kammen, D. Environ. Sci. Technol. 2009, 43, 2072-2077.
37. Varbaan Chawla ,Jefferey S.King ,Evan Runnerstrom “Inevesyigation of inexpensive, abundant materials for Thin Film Solar Cell application” ,global climate & energy project , Leland Stanford Junior University-USA.
38. Green, M. A. Emery, Hishikawa, Y. Warta, W. Dunlop, E.D. Solar cell efficiency tables (version 38) progress in photovoltaics: Research an applications 16, 565-572 (2011)
39. Todorov, T.K. Reuter, K.B., Mitzi, D.B. High-Efficiency solar cell with Earth-Abundant Liquid-Processed. Advanced Materials 22, E156-E159 (2010).
40. Green, M. A. Emery, Hishikawa, Y. Warta, W. Dunlop, E.D. Solar cell efficiency tables (version 40) progress in photovoltaics: Research an applications 20, 606-614 (2012)
41. Green, M. A. Emery, Hishikawa, Y. Warta, W. Dunlop, E.D. Solar cell efficiency tables (version 41) Progress in photovoltaics: Research an applications 21, 1-11 (2013)
42. Shin, B et al. Thin film solar cell with 8.4 % power conversion efficiency using an earth-abundant Cu₂ZnSnS₄ absorber; Progress in photovoltaics: Research an applications 21, 72-76 (2013)
43. Green, M. A. Emery, Hishikawa, Y. Warta, W. Dunlop, E.D. Solar cell efficiency tables (version 45) Progress in photovoltaics: Research an applications 23, 1-9 (2015)
44. <https://renewablesnow.com/news/aussie-uni-hits-7-6-efficiency-with-czts-solar-cells-523019/>
45. <https://www.industrie-techno.com/record-d-efficacite-pour-des-cellules-photovoltaiques.44169>
46. S. Kermadi, S. Sali, F. Ait Ameer, L. Zougar, M. Boumaour, A. Toumiat, N.N. Melnik, D.W. Hewak, Anca Duta, Effect of copper content and sulfurization process on optical, structural and electrical properties of ultrasonic spray pyrolysed Cu₂ZnSnS₄ thin films, Materials Chemistry and Physics 169 (2016) 96-104
47. Joachim Paier, Ryoji Asahi, Akihiro Nagoya, and Georg Kresse. Cu₂ZnSnS₄ as a potential

- photovoltaic material : A hybrid Hartree-Fock density functional theory study. *Physical Review B*, 79(11) :115126, 2009.
48. Susan Schorr. The crystal structure of kesterite type compounds : A neutron and X-ray diffraction study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6) :1482–1488, 2011.
 49. Leo Choubraç Jonathan J. S. Scragg. A low-temperature order-disorder transition in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Applied Physics Letters*, 104 :041911, 2014.
 50. S. Schorr, “Structural Aspects of Adamantine like multinary chalcogenides”, *Thin Solid Films*, 515(15) 5985 (2007).
 51. I.D. Olekseyuk , I.V. Dudchak, L. V. Piskach, *Journal of Alloys and Compound* 368(1-2) ,135(2004).
 52. Olekseyuk, I.D. ; Dudchak, I.V. ; Piskach, L.V.: Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{-ZnS-SnS}_2$ system, *J. Alloys Comp.*, 368(1-2), 135-143 (2004).
 53. Akihiro Nagoya, Ryoji Asahi, Roman Wahl, and Georg Kresse. Defect formation and phase stability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic material. *Physical Review B*, 81(11) :113202, 2010.
 54. Shiyu Chen, X. G. Gong, Aron Walsh, and Su-Huai Wei. Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Applied Physics Letters*, 96(2) :021902, 2010.
 55. S. Delbos. Kesterite thin films for photovoltaics : a review. *EPJ Photovoltaics*, 3 :35004, 2012.
 56. J. L . Vossen and W. Kern (eds.), *Thin Film Processes*, Academic Press, New York , 1978.
 57. Jean - jacque Bessot , Sylvain Audisio , *Techniques de l'ingénieur ; traitement de surface M* 5,4-1989 ; 1655.
 58. Yan - mei JIANG , *Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur , These de Doctorat , UNIVERSITE DE PARIS –SUD, CENTRE D'ORSAY , 1992.*
 59. H. Araki, Y. Kubo, A. Mikaduki, K. Jimbo, W.S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi and A. Takeuchi, “Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing electroplated precursors”, *Sol. Energy Mater, Sol. Cells* 93, pp. 996–999, (2009)
 60. P. Boulanger, D. Desmettre, “Les trois voies de l'énergie solaire”, *L'énergie Solaire, CLEFS CEA, N°44*, pp.25-37, (2001).
 61. 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).
 62. N. Nakayama and K. Ito, “Sprayed films of stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ”, *Appl. Surf. Sci.* 92,

pp.171–175, (1996).

63. 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).
64. H. Tayaa, Thèse Doct., Univ. Toulouse (1992).
65. K. Ouzaouit, ”Matériaux bi-fonctionnels pour applications catalytiques et piézoélectriques, à base d’oxydes de cérium, de lanthane et de langasite”, Thèse Doct., Univ. Sud Toulon Var en Cotutelle avec l’Univ. Ibn Zohr d’Agadir (2007).
66. <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/lafont/spectro/C1.html> (2016)
67. http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SIMS.html (2016)
68. <http://bu.umc.edu.dz/theses/physique/TOU6298.pdf> (2016)
69. B. Gilbert, Spectrométrie Raman, Notes de cours, Université de Liège, 2005.
70. A. Walsh, S. Chen, S.-H. Wei, and X.-G. Gong, “Kesterite Thin-Film Solar Cells: Advances in Materials Modelling of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 400–409, avril 2012.
71. These de doctorat de Mr Alphousseyni Sagna , étude et élaboration par Close-Spaced Vapor Transport (CSVV), d'absorbeurs $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en couches minces polycristallines destinées à la réalisation de photopiles à faible cout
72. I. Kim, Y. Kim, G. Nam, D. Kim, M. Park, H. Kim, W. Lee, J-Y Leem, Effect of different sol concentrations on the properties of nanocrystalline ZnO thin films grown on FTO substrates by sol-gel spin-coating, *Journal of the Korean Physical Society* August 2014, Volume 65, Issue 4, pp 480-486
73. J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. Status Solidi B* 15 (1966) 627–637.

ملخص

في السياق العام في تنوع استعمال الموارد الطبيعية اللجوء إلى الطاقات المتجددة وخصوصا الطاقة الضوئية أصبحت أقوى أكثر فأكثر. ولهذا تطوير جيل جديد من الخلايا الفتوضونية القائمة على أساس Cu_2ZnSnS_4 يبدو واعدا.

الهدف من هذه المذكورة هو دراسة تأثير المدة الزمنية للمعالجة الحرارية على الخصائص البنيوية و المرفولوجية والبصرية لطبقات نحاس زنك قصدير الكبريت المصممة عن طريق الرش بالموجات فوق الصوتية .

لدراسة الخصائص البنيوية لطبقات نحاس زنك قصدير الكبريت نستخدم عموما انحراف الأشعة السينية. للتحقق من النتائج المحصل عليها نستخدم التحليل الطيفي رامان يسمح خصوصا بالبحث والتحقق من الشوائب (المرحلة الثانوية) في مركبات CZTS.

الخصائص البصرية للشرائح تميزت بالنقل الطيفي, نستطيع حساب معامل الامتصاص α للمادة عن طريق الإرسال الطيفي.

أجريت التحليل المرفولوجية عن طريق مسح المجهر الالكتروني للحصول على صورة ذات جودة عالية لسطح طبقات نحاس زنك قصديرا لكبريت .

الكلمات المفتاحية: رامان , الأشعة سينية , طبقة نحاس زنك قصدير الكبريت, الرش فوق الصوتية , الخلايا الفتوضونية .

Résumé :

Dans le contexte global de la diversification de l'utilisation des ressources naturelles, le recours aux énergies renouvelables et en particulier le photovoltaïque se fait de plus en plus fort. A ce titre, le développement d'une nouvelle génération de cellules photovoltaïques à base de Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) semble prometteur.

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'influence de la durée de traitement thermique sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques de couche de CZTS élaborées par pulvérisation ultrasoniques.

Pour étudier les propriétés structurales de CZTS on utilise généralement la diffraction des rayons X (DRX). Pour confirmer les résultats de la DRX utilisée la spectroscopie Raman permet notamment la recherche et l'identification d'impuretés (phases secondaires) dans les composés CZTS.

Les propriétés optiques des films ont été caractérisées par spectroscopie de transmission, on peut calculer le coefficient d'absorption α du matériau a partir du spectre de transmission. On a utilisé les analyses morphologiques par microscopie électronique à balayage (MEB) pour obtenir une image de bonne qualité de la surface CZTS.

Mots clés: CZTS, DRX, Raman, spray ultrasonique, cellules photovoltaïques.

Abstract :

In the global context of the diversification of the use of the natural resources, the recourse to renewable energies and in particular the photovoltaic energy one is done more and more loud. For this reason, the development of a new generation of photovoltaic cells based on $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ seems promising.

The objective of this thesis is to study the influence of heat treatment duration on the structural, morphological and optical properties of ultrasonic sputtering CZTS.

In order to investigate the structural properties of CZTS, X-ray diffraction (XRD) is generally used to confirm the results of (XRD) spectroscopy used Raman spectroscopy, particularly for the detection and identification of impurities (secondary phases) in CZTS compounds.

The optical properties of the films were characterized by transmission spectroscopy. The absorption coefficient α of the material can , be calculated from the transmission spectrum.

Morphological analyzes carried out by scanning electron microscopy (SEM) to obtain a good quality image of the CZTS surface.

Keywords: CZTS, Raman, XRD, spray ultrasonic, cell photovoltaic.