

جمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة البليدة-1

Université - Blida 1

كلية التكنولوجيا

Faculté De Technologie



قسم الطاقات المتجددة

Département des Energies Renouvelables

مركز البحث في تكنولوجيا نصف النواقل للطاقة

Centre de recherche en Technologies des semi-conducteurs pour l'énergétique

## Mémoire

Pour l'obtention le diplôme de Master en Energies Renouvelables

**Option : Conversion photovoltaïque**

*Thème*

**Elaboration par pulvérisation ultrasonique et caractérisation de couches minces absorbantes  $Cu_2ZnSnS_4$ (CZTS)**

Présenté par :

**GUERRACHE Hasna**

**TABTI Sofia Selma**

**Soutenu le 13/07/2022, devant le jury composé de :**

Dr. BOUZAKI Mohamed Moustafa	Maitre de conférences B	USDB	<b>Président</b>
Dr. MAZOUZ Halima	Maitre de conférences A	USDB	<b>Examineur</b>
Dr. BENAHMED Abdelmoumen	Maitre de conférences B	USDB	<b>Examineur</b>
Dr. KERMADI Salim	Maitre de recherches A	CRTSE	<b>Encadrant</b>
Dr. BEDIA Asma	Maitre de conférences A	USDB	<b>Co-Encadrant</b>

**2021/2022**

# REMERCIEMENTS

*En premier lieu, nous remercions Dieu le tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et la patience pour surmonter toutes les difficultés et d'accomplir ce modeste travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein du Centre de Recherche des Technologies en Semi-conducteurs pour l'Energétique.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements et notre profonde gratitude à notre encadrant **Dr. Kermadi Salim** qui nous a honorés en acceptant d'encadrer ce travail. Nous Le remercions énormément pour sa précieuse connaissance et son aide, sa confiance, sa disponibilité et ses encouragements tout au long de la réalisation de ce modeste travail, que Dieu le protège.*

*Nous tenons à remercier notre Co-Encadrant **Dr. Bedia Asma** pour son orientation éclairée et son aide, ses conseils, ses encouragements et sa disponibilité tout le temps que Dieu là Bénisse.*

*Nous exprimons notre profonde gratitude aux membres de chercheurs du CRTSE pour leurs aides, leurs exigences pour nous transmettre leurs savoirs avec une bonne volonté et leurs Conseils avisés qui ont largement contribué à la réussite de ce travail.*

*Nos remerciements vont également aux directeurs des laboratoires du CRTSE où nous avons effectué la microscopie à balayage électronique, la spectroscopie ultraviolet-visible-Infrarouge UV-VIS-IR et la mesure des résistances carré par méthode des quatre pointes et la diffraction par rayons X.*

*Nos remerciements les plus sincères s'adressent à **Dr. Bouzaki** qui nous a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire, veuillez agréer monsieur l'expression de notre profonde gratitude.*

*Nous tenons à exprimer également nos gratitudes et nos remerciements les plus profondes aux **Dr. Benahmed** et **Dr. Mazouz** d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nous tenons à remercier tous les enseignants de Département des Energies Renouvelables qui ont participé à notre formation pendant le cycle universitaire.*

*Enfin, nos remerciements s'adressent à toutes personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.*

## ***DÉDICACES***

*A mes parents qui ont toujours veillé à ce que rien ne me  
manque,*

*A ma sœur et mes frères qui ont toujours été un exemple à suivre,*

*A toute ma famille,*

*A ma meilleure amie qui a toujours été là pour moi,*

*A mon amie et binôme Hasna, ce travail n'aurait pas été réalisé  
sans son sérieux et sa persévérance,*

*A tous mes collègues de l'option conversion  
photovoltaïque, Et toute la promotion de l'année*

*2022.*

*Sofia*

## **DÉDICACES**

*Avant tout je remercie Allah le tout puissant et miséricordieux de m'avoir accordé la force et le courage afin de pouvoir accomplir ce modeste travail .*

*Je dédie ce travail :*

### **À ma chère mère**

*toute mon affection et mon dévouement pour vous .qui à été toujours à la fois , source de mon bonheur, mon soutien et mon refuge ,que ma réussite soit pour vous motif de fierté et vous restitue une infime partie de l'immense dette que j'ai envers vous .Que dieu tout-puissant vous protège et vous garde pour moi .*

### **À mon chère frère**

*Vous avez partagé avec moi tous les moments d'émotion lors la réalisation de ce travail ,vous m'a chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours ,Que dieux vous protège et vous garde pour moi.*

### **À ma famille**

*vous avez toujours à mes coté ,votre amour et votre soutien ,que dieux le tout puissant vous protège et vous procure longue vie*

### **À mon amie et binôme Sofia**

*Pour son encouragement et pour tous les bons moments qu'on a vécu ensemble ,Je vous souhaite beaucoup de bonheur et de succès*

### **A ma chère Rahil**

*Merci pour votre amitié et votre soutien moral ,je vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès*

### **À mes meilleur amies Imene,Khadidja,Serine ,Aya ,Rania**

*Vous m'avez apporté beaucoup de bonheur, de fous rire et bonne humeur tout long de notre cursus je vous remercie pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble ,vos encouragement ,votre aide, et pour tout ce que vous m'avez apportez.*

*Que vous souhaitez de mieux que le bonheur et le succès tout au long de votre vie*

*À toute celles et tous ceux qui m'ont généreusement aidé et encouragé pour faire aboutir ce travail*

*Hasna*

## الملخص

في هذا البحث تم دراسة تأثير زمن التلدين مع الكبريت عند درجة حرارة 500 درجة مئوية , على الخواص الهيكلية , الضوئية والكهربائية لأغشية الرقيقة  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS). تم ترسيب الأفلام عن طريق الرش بالموجات فوق الصوتية الحراري على ركائز زجاجية عند درجة الحرارة 320 درجة مئوية , و لتحليل الأفلام تم استخدام: حيود الأشعة السينية DRX , المجهر المسح الإلكتروني MEB , مطيافية الأشعة UV-VIS-NIR وتقنية النقاط الأربع. أظهرت النتائج زيادة في الجودة والتحسين في التبلور CZTS الذي يعد أحد العوامل المهمة للخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة CZTS. زيادة التبلور وهيكل الأغشية الرقيقة CZTS وتحسينها تحت تأثير التلدين عند 500 درجة مئوية لمدة 90 دقيقة هو شرط مناسب لتصنيع أغشية الرقيقة CZTS المستخدمة في أجهزة الخلايا الشمسية.

**الكلمات المفتاحية:** الخلايا الشمسية, CZTS, الرذاذ بموجات فوق الصوتية, وقت التلدين MEB, DRX, UV-VIS-NIR, المقاومة الكهربائية.

## Résumé

Dans ce travail, l'effet du temps de recuit avec sulfuration à la température de 500 °C sur la structure, ainsi que les propriétés optiques et électriques des couches minces  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS) a été étudié. Les couches minces ont été déposées par Spray Ultrasonique sur un substrat en verre à 320 °C. La diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie UV-VIS-NIR et la méthode des quatre pointes sont utilisées pour l'analyse des films. Les résultats montrent une augmentation de la qualité et une amélioration de la cristallinité du CZTS qui sont l'un des facteurs les plus importants pour les cellules solaires en couches minces à base de CZTS. La cristallinité et la structure du CZTS sont améliorées sous une température de recuit 500 °C pendant 90 min, qui est une bonne condition pour l'élaboration des couches minces de CZTS utilisées dans des cellules solaires.

**Mots clé :** Cellule solaire, CZTS, Spray ultrasonique, Temps de recuit, MEB, DRX, UV-VIS-PIR, Résistivité électrique.

## Abstract

In this work, the effect of the annealing time with sulfurization at the temperature of 500 °C on the structure, optical and electrical properties of  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS) thin films was investigated. Thin films were deposited by Ultrasonic Spray method on glass substrates at 320°C. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV-VIS-NIR spectroscopy and the four-probe method are used to analyse the films. The results exhibit the increase in quality and improvement in the crystallinity of CZTS which is one of the important factors for CZTS thin film solar cells. The crystallinity and structure of CZTS thin films increased and improved under annealing at 500 °C for 90 min is a suitable condition for the fabrication of CZTS thin films used in solar cell devices.

**Key words:** Solar cell, CZTS, Ultrasonic Spray, Annealing time, SEM, XRD, UV-VIS-NIR, Electrical resistivity.

---

## Liste D'abréviation

---

<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	:	Oxyde d'aluminium
<b>Br<sub>2</sub>/MeOH</b>	:	Bromine de méthanol
<b>Cds</b>	:	Sulfure de cadmium
<b>CdTe</b>	:	Telluride de cadmium
<b>CIGS</b>	:	Cuivre, Indium, Gallium, sélénium
<b>CIS</b>	:	di-séléniure de cuivre indium
<b>Cu<sub>2</sub>S</b>	:	Sulfure de cuivre
<b>Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub></b>	:	Cuivre, sélénium, soufre
<b>CZTS</b>	:	Cuivre, Zinc, étain et soufre
<b>CZTSSe</b>	:	Cuivre, Zinc, étain, soufre, sélénium
<b>FF</b>	:	Facteur de forme
<b>Hcl</b>	:	L'acide chlorhydrique
<b>I<sub>cc</sub></b>	:	Courant de court-circuit
<b>ITO</b>	:	Oxyde d'indium dopé par l'étain
<b>i-Zno</b>	:	Oxyde de Zinc intrinsèque
<b>KcN</b>	:	Le cyanure de potassium
<b>Mo</b>	:	Molybdène
<b>Ni-AL</b>	:	Nickel-aluminium
<b>P<sub>m</sub></b>	:	Puissance maximale
<b>Si</b>	:	Silicium
<b>SLG</b>	:	Soda-lime Glass ou le verre sodocalcique
<b>SnS/SnS<sub>2</sub></b>	:	Sulfure de sélénium/
<b>T<sub>c</sub></b>	:	Température critique
<b>UV-VIS-NIR:</b>		Ultraviolet-visible- proche de l'infra-rouge
<b>V<sub>co</sub></b>	:	Tension de circuit ouvert
<b>ZnO</b>	:	Oxyde de Zinc
<b>ZnS</b>	:	Sulfure de Zinc
<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S</b>	:	Le sulfure d'ammonium

---

# Sommaire

---

<b>Remerciements.....</b>	<b>ii</b>
<b>Dédicaces.....</b>	<b>iii</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>v</b>
<b>Liste d'abréviation.....</b>	<b>vi</b>
<b>Sommaire.....</b>	<b>vii</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>ix</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>xi</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I les cellules solaires en couches minces .....</b>	<b>3</b>
I.1 Introduction.....	4
I.2 Effet photovoltaïque .....	4
I.3 Différentes technologies des cellules photovoltaïques .....	4
I.3.1 1 <sup>ère</sup> génération .....	5
I.3.2 2 <sup>ème</sup> génération .....	6
I.3.3 3 <sup>ème</sup> génération.....	7
I.4 Caractéristiques des cellules solaires .....	7
I.4.1 Courant de court-circuit $I_{cc}$ .....	8
I.4.2 Tension de circuit ouvert $V_{co}$ .....	8
I.4.3 Puissance maximale $P_m$ .....	8
I.4.4 Facteur de forme FF .....	8
I.4.5 Rendement de conversion.....	9
I.5 Etat de l'art de CZTS .....	9
I.5.1 Nouveau défi les cellules à base CZTS .....	9
I.5.2 Structure de cellule à base de CZTS .....	10
I.5.3 Propriétés du CZTS .....	12
I.5.3.1 Structure cristalline .....	12
I.5.3.2 Propriété électrique .....	14
I.5.3.3 Propriétés optiques .....	15
I.5.4 Effet de la température et du temps de recuit .....	15
I.5.5 Diagramme de phases .....	16
I.5.6 Phases secondaires et leur impact sur les performances des cellules à base CZTS .....	18
<b>Chapitre II Techniques de dépôt, élaboration et caractérisation des couches minces</b>	

.....	<b>20</b>
II.1 Introduction.....	21
II.2 Techniques utilisées dans le dépôt des couches minces .....	21
II.3 Technique de dépôt par pulvérisation chimique réactive ‘spray pyrolyses ultrasonique’ .....	23
II.3.1 Principe de la technique .....	23
II.3.2 Equipement de la technique .....	24
II.4 Partie expérimentale .....	25
II.4.1 Solvant.....	25
II.4.2 Substrat .....	26
II.4.3 Préparation du substrat .....	26
II.4.4 Préparation des solutions.....	26
II.4.5 Dépôt des couches minces .....	27
II.4.6 Température de dépôt.....	28
II.4.7 Recuit (traitement thermique rapide).....	28
II.5 Techniques de caractérisation .....	29
II.5.1 Partie a : caractérisation morphologique.....	29
II.5.1.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	29
II.5.2 Partie b : caractérisation structural .....	31
II.5.2.1 Diffraction par les Rayons X .....	31
II.5.3 Partie c : caractérisation optique.....	32
II.5.3.1 Spectroscopie ultraviolet-visible-Infrarouge (UV-VIS-IR).....	33
II.5.4 Partie d : caractérisation électrique.....	35
II.5.4.1 Méthode des quatre pointes.....	35
<b>Chapitre III Résultats expérimentaux et interprétations .....</b>	<b>40</b>
III.1 Introduction.....	41
III.2 Caractérisation Morphologique .....	41
III.3 Caractérisation structurale .....	43
III.3.1 Diffraction des rayons X.....	43
III.4 Caractérisation optique.....	46
III.4.1 Détermination du coefficient d’absorption.....	47
III.4.2 Détermination de la largeur de la bande interdite .....	48
III.5 Caractérisation électrique.....	49
III.5.1 Calcul de l’uniformité .....	50



III.5.2 Calcul de la résistivité .....	51
III.6 Conclusion .....	51
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>52</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>54</b>

---

# Liste Des Figures

---

## Chapitre I

<b>Figure I.1</b> Le principe de la cellule solaire .....	4
<b>Figure I.2</b> La représentation schématique des différentes générations de cellules solaires.....	5
<b>Figure I.3</b> Panneaux en Silicium cristallin (à gauche : Silicium monocristallin et à droite Silicium polycristallin) .....	6
<b>Figure I.4</b> La courbe caractéristique I(V) d'une cellule solaire .....	7
<b>Figure I.5</b> La structure de la cellule à base de CZTS .....	11
<b>Figure I.6</b> Représentation des familles semi-conducteurs binaires ternaires et quaternaires .....	12
<b>Figure I.7</b> La structure conventionnelle de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ de type (a) kesterite et (b) stannite .....	13
<b>Figure I.8</b> La phase kesterite ordonnée et désordonnée.....	13
<b>Figure I.9</b> Diagramme des phases du système $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .....	17
<b>Figure I.10</b> Diagramme des phases du système $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{ZnS}$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .....	17

## Chapitre II

<b>Figure II.1</b> La classification de différent dépôt en couche mince.....	21
<b>Figure II.2</b> Les étapes de réalisation de dépôt des couches minces.....	22
<b>Figure II.3</b> Schéma de principe de l'équipement de pyrolyse par pulvérisation .....	24
<b>Figure II.4</b> Schéma de l'équipement de la technique de pulvérisation spray pyrolyse ultrasonique.....	24
<b>Figure II.5</b> Les étapes de réalisation du dépôt CZTS.....	27
<b>Figure II.6</b> Le dispositif spray-ultrasonique CRTSE.....	28
<b>Figure II.7</b> Four tubulaire-CRTSE.....	29
<b>Figure II.8</b> L'équipement de microscopie à balayage .....	30
<b>Figure II.9</b> Microscope électronique à balayage.....	31
<b>Figure II.10</b> Diffraction par les rayons selon la loi de Bragg.....	32
<b>Figure II.11</b> Association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl).....	32
<b>Figure II.12</b> Spectromètre UV-Visible-proche infrarouge Cary 500-CRTSE .....	33

<b>Figure II.13</b> Spectre typique de transmittance d'une couche mince de CZTS déposée par spray ultrasonique .....	34
<b>Figure II.14</b> Principe de la détermination de la résistivité électrique par la méthode des quatre pointes.....	36
<b>Figure II.15</b> Résistivitémètre CMT séries SR 2000 N-CRTSE.....	36
<b>Figure II.16</b> Schéma de mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes....	37

### Chapitre III

<b>Figure III.1</b> Evolution de la morphologie de dépôts de CZTS avec la durée de traitement. (à gauche : image MEB à faible agrandissement, à droite image MEB à grand agrandissement).....	42
<b>Figure III.2</b> Spectres de diffraction des rayons X des couches $Cu_2ZnSnS_4$ en fonction de la durée de recuit la température de $500^\circ C$ ... ..	44
<b>Figure III.3</b> Variation déformation, dislocation, FWHM, taille des grains.....	46
<b>Figure III.4</b> evolution des spectres de dispersion de la transmittance en fonction de la durée de traitement thermique .....	46
<b>Figure III.5</b> Evolution de dispersion du coefficient d'absorption en fonction de la durée de recuit .....	48
<b>Figure III.6</b> Evolution de l'énergie de Gap selon différents temps de recuit .....	49
<b>Figure III.7</b> évolution de la valeur moyenne de résistance carré avec la durée de traitement thermique .....	50

# Liste des Tableaux

---

## Chapitre I

<b>Tableau I.1</b> Les estimations de concentration des porteurs, résistivité et mobilité .....	14
<b>Tableau I.2</b> Propriétés optiques du CZTS selon différentes méthodes de dépôt .....	15
<b>Tableau I.3</b> Propriétés des phases secondaires et leur impact sur les performances des cellules à base de CZTS .....	18
<b>Tableau I.4</b> Les conditions d'élimination des phases secondaires.....	18

## Chapitre III

<b>Tableau III.1</b> Les pics de la DRX et leurs plans correspondants.....	43
<b>Tableau III.2</b> Valeurs de résistances carrées pour différents temps de recuit en en ( $\Omega/\square$ ) ....	49

# Introduction générale

La demande énergétique a toujours été un enjeu mondial majeur, mais ces dernières années, avec l'augmentation de la population cette demande a augmentée d'une façon exponentielle entraînant une surexploitation des ressources naturelles causant ainsi des crises environnementales et économiques. Les raisons citées précédemment-parmi tant d'autres- ont suscitées l'indigence des énergies renouvelables, sa forme la plus courante est l'énergie solaire : abondante et disponible dans les quatre coins de la terre, celle-ci est produite à partir de la conversion du rayonnement solaire en énergie électrique. Les recherches menées depuis plusieurs années dans ce domaine 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 [1].

Les cellules photovoltaïques sont classées en trois grandes filières appelées 'générations' – même si à l'heure actuelle une quatrième génération s'est immiscée, nous ne prendrons en considération dans notre travail que les trois premières- la première est la filière du silicium qui est elle-même divisée en deux : le silicium monocristallin généralement d'un bleu uniforme, intense et brillant. Ces cellules présentent une longue durée de vie et un rendement maximal de 24.7 et rendement des cellules commerciales de 17-20 % comme avantages, et un gap de 1.1 eV inférieur au gap idéal (1.5 eV), et la nécessité d'une grande pureté du silicium, (fabrication) comme inconvénients [2]. Le deuxième est le silicium poly-cristallin qui est une alternative au monocristallin, il possède un rendement de cellule : 20.3 % au laboratoire et entre 10 et 12 % à l'industrie, il est plus présent sur le marché que le silicium monocristallin. La deuxième génération de cellule repose sur la déposition de matériaux semi-conducteurs en couches minces (thin films). L'épaisseur de la couche varie de quelques nanomètres à des dizaines de micromètres. Parmi les technologies en couches minces qui sont exploitées industriellement (production de masse), on distingue : CdTe : Cadmium Telluride (Telluride de cadmium), CIS / CIGS

: Copper Indium Gallium Selenide, Silicium en couche mince : silicium amorphe  $\alpha$ -Si et microcristallin [3], malgré leur bonne propriété optique et leur rendement élevé ces types de cellules restent freinées par la rareté du gallium et de l'indium et la toxicité du sélénium et du cadmium, notamment. La troisième génération est celles des cellules organiques à savoir les cellules photovoltaïques organiques moléculaires et organiques en polymère.

Les inconvénients des cellules en couches minces cités plus haut ont forcé les chercheurs à trouver une meilleure alternative, c'est dans ce contexte que le matériau CZTS a émergé, en effet ce dernier est un quaternaire constitué de cuivre, zinc, étain et soufre : ces quatre composants sont abondants dans la croûte terrestre et sont non toxiques. Ces raisons, parmi tant d'autres – comme le fait qu'il soit relativement moins coûteux- est ce qui nous a attiré pour en faire le sujet principal de notre projet de fin d'étude.

Le but de ce travail est l'élaboration des couches minces de CZTS en vue de leur application dans la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire. Pour ce faire, des échantillons de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  préparés par la méthode de spray ultrasonique : une technologie simple, rentable qui consiste à atomiser sous forme d'un jet d'air une solution de cuivre, zinc, étain et soufre sur des substrats en verre sodocalcique. Puis ces couches ont été recuites à  $500^\circ\text{C}$  pendant 30, 60 et 90 minutes et caractérisées du point de vue structural, morphologique, optique et électrique.

Ce manuscrit est réparti en trois chapitres :

Le premier chapitre tourne autour des généralités sur l'énergie solaire et de l'état de l'art sur le CZTS où nous essayons d'effectuer une étude bibliographique aussi approfondie que possible sur le matériau.

Le deuxième chapitre est consacré à la technique de dépôt choisie dans ce travail ainsi qu'aux techniques de caractérisations utilisées.

Le troisième chapitre regroupe l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus. Nous clôturons notre travail, évidemment, par une conclusion générale.

# **Chapitre I**

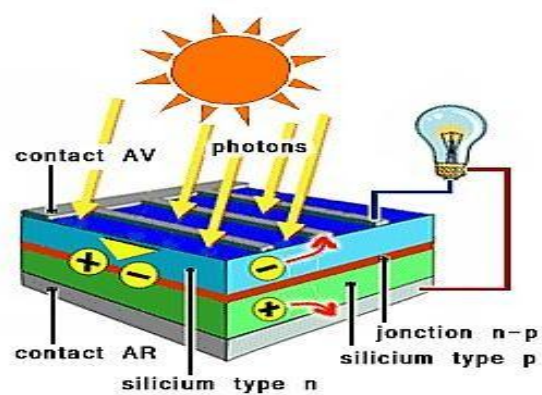
## **Les cellules solaires encouches minces.**

## I.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons premièrement introduire quelques généralités sur les cellules solaires. Deuxièmement, nous présenterons le matériau CZTS de par sa structure, ces différentes propriétés et finirons par ces défauts et les impacts qu'ils ont.

## I.2 Principe de la cellule solaire

La transformation du rayonnement solaire en électricité se fait à travers l'effet photovoltaïque, ce dernier est le principe de fonctionnement des cellules solaires. Il est l'interaction entre photons et la cellule solaire [1], Les photons absorbés sont convertis en charges électriques libres puis collectés dans un circuit électrique libre, c'est ce qui permet la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique.

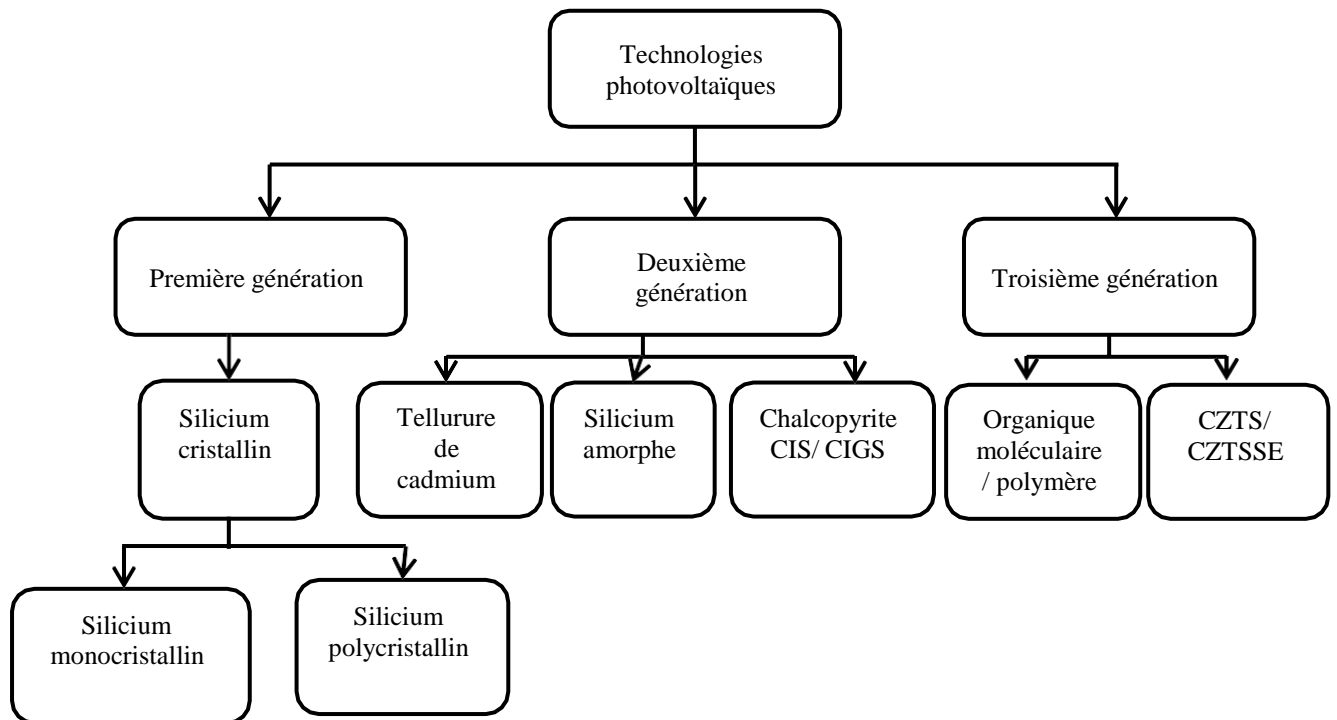


**Figure I.1** Le principe de la cellule solaire [4].

## I.3 Différentes technologies des cellules photovoltaïques

Il existe plusieurs technologies, ou encore générations de cellules photovoltaïques. En effet elles sont à ce jour classifiées en cinq générations, certaines déjà très exploitées et utilisées d'autres, toujours en phase de recherche et développement, nous ne citerons que les trois premières.





**Figure I.2** La représentation schématique des différentes générations de cellules solaires.

### I.3.1 1<sup>ère</sup> génération

La plus ancienne technologie de cellules solaire et aussi la plus dominante sur le marché (plus de 85 % du marché), c'est bien évidemment les cellules solaires à base de silicium.

#### ➤ Le silicium monocristallin

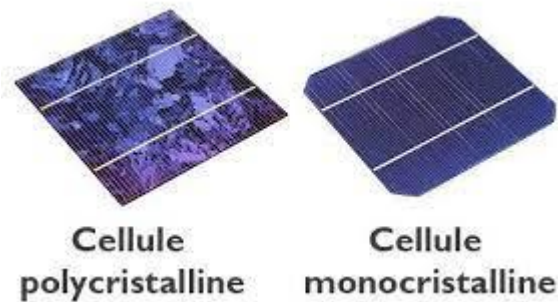
. Ces cellules sont en général d'un bleu uniforme, intense et brillant. Elles sont utilisées sur le marché de l'énergie photovoltaïque moins que les cellules poly-cristallines en raison de leur coût élevé et ce malgré leur rendement supérieur [3].

Parmi ces avantages : une longue durée de vie des cellules, un rendement maximal de 24.7 et rendement des cellules commerciales de 17-20 %, et parmi ces inconvénients un gap de 1.1 eV inférieur au gap idéal (1.5 eV), et la nécessité d'une grande pureté du silicium, (fabrication) [2].

#### ➤ Le silicium poly-cristallin

Se présente comme une alternative au Si monocristallin. Il est généralement obtenu par refonte des chutes de silicium de l'industrie de la microélectronique. Il a un rendement d'une cellule : 20.3 % au laboratoire et entre 10 et 12 % à l'industrie. Son inconvénient est le gap

de 1.1 eV inférieur au gap idéal (1.5 eV) [2].



**Figure I.3** Panneaux en Silicium cristallin [5].

### I.3.2 2<sup>ème</sup> génération

Cette génération de cellule repose sur la déposition de matériaux semi-conducteurs en couches minces (thin films). L'épaisseur de la couche varie de quelques nanomètres à des dizaines de micromètres.

Ces technologies initialement chères et réservées aux applications spatiales ont vu leurs prix de revient baissés en raison de l'augmentation des volumes de production.

Parmi les technologies en couches minces qui sont exploitées industriellement (production de masse), on distingue : CdTe : Cadmium Telluride (Telluride de cadmium), CIS / CIGS : Copper Indium Gallium Selenide, Silicium en couche mince : silicium amorphe  $\alpha$ -Si et microcristallin [2].

- **Le silicium amorphe** : un matériau dont le comportement peut être assimilé à celui d'un matériau à gap direct. Ces cellules PV sont les moins chères du marché, elles ont en revanche un rendement théorique très faible : 10,7 % [2].
- **Le telluride de Cadmium (CdTe)** : malgré des rendements très intéressants dépassant les 20%, des problèmes non négligeables se posent à savoir : l'agressivité pour l'environnement : le Cadmium est toxique et polluant [2].
- **Les chalcopyrites I-III-VI<sub>2</sub>** : qui sont [2] :
  - Les cellules CdTe.
  - Les cellules CIS (Di Séléniure de Cuivre Indium).

### I.3.3 3<sup>ème</sup> génération

Les cellules photovoltaïques organiques sont des cellules photovoltaïques dont au moins la couche active est constituée de molécules organiques. Il en existe principalement deux types :

- Les cellules photovoltaïques organiques moléculaires.
- Les cellules photovoltaïques organiques en polymères.

Les cellules photovoltaïques organiques bénéficient du faible coût des semi-conducteurs organiques et des simplifications potentielles dans le processus de fabrication [2].

Récemment, le CZTS est un nouveau matériau semi-conducteur à base d'éléments abondants : cuivre (Cu), zinc (Zn), étain (Sn) et le soufre (S). Ces éléments sont largement présents dans la croûte terrestre, donc à faible coût, non-toxique et bon marché par rapport à l'indium et au gallium. Un rendement maximum de 12.6% est obtenu avec des cellules solaires à base de CZTS [3].

### I.4 Caractéristiques des cellules solaires

Les cellules solaires sont caractérisées par plusieurs paramètres électriques externes, la courbe caractéristique d'une cellule solaire ci-dessous a été déterminée par l'équation suivante [6]:

$$I = I_p - I_s \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad (I.1)$$

La figure I.4 représente les deux caractéristiques courant-tension d'une photodiode : dans l'obscurité en trait noir, et sous éclairage en trait bleu.

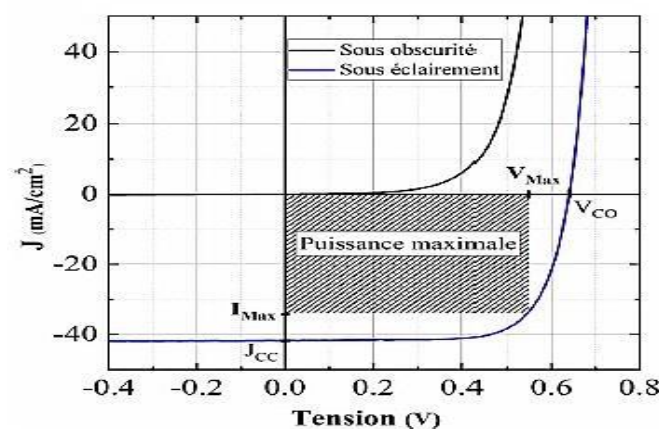


Figure I.4 La courbe caractéristique I(V) d'une cellule solaire [7].

La jonction servant de base à photopile est une diode, lorsqu'elle est éclairée il apparaît dans cette diode un photo-courant qui dépend de la quantité de lumière incidente, la courbe sous éclairement est simplement décalée par rapport à la première d'une valeur  $I_{cc}$ , qui traduit la génération constante du courant par la lumière. Cette valeur est appelée le courant de court-circuit [6].

#### I.4.1 Courant de court-circuit $I_{cc}$

Le courant de court-circuit est un courant débité, sous éclairement, par la cellule solaire lorsque la sortie de cette dernière est court-circuitée. En d'autres termes :  $I_{cc} = I(V=0)$ .

Il est à noter qu'idéalement le courant de court-circuit est égal au photo-courant  $I_{ph}$ .

#### I.4.2 Tension de circuit ouvert $V_{co}$

La tension en circuit ouvert est la tension maximale que peut générer la cellule solaire, elle se mesure lorsque le courant est nul et se calcule de la manière qui suit :

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

Où

$k_B$  : la constante de Boltzmann (J/K)

$q$  : la charge électrique (C)

$T$  : température absolue (K)

$I_s$  : courant de saturation (A)

#### I.4.3 Puissance maximale $P_m$

Si nous avons la tension maximale  $V_m$  et le courant maximal  $I_m$  débités par une cellule solaire, la puissance maximale sera simplement le produit de ces deux paramètres.

$$P_m = I_m \times V_m \quad (I.3)$$

#### I.4.4 Facteur de forme FF

Le facteur de forme est l'un des paramètres les plus importants d'une cellule solaire, car il indique sa qualité ainsi que sa capacité à transformer les photons incidents en électrons par effet photovoltaïque, c'est un rapport (ou un pourcentage lorsque multiplié par 100) qui se calcule de cette manière-ci :

$$FF = \left( \frac{P_m}{V_{co} * I_{cc}} \right) \quad (I.4)$$

Où :

$P_m$  : puissance maximale (w)

$V_{co}$  : tension de circuit ouvert (V)

$I_{cc}$  : courant en court-circuit (I)

#### I.4.5 Rendement de conversion

Le rendement est le paramètre le plus important puisque son rôle est d'évaluer les performances de la cellule solaire, comme le facteur de forme, c'est un rapport (ou pourcentage) calculé ainsi :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{inc}} \quad (I.5)$$

Où :

$P_m$  : la puissance maximale (W)

$P_{inc}$  : la puissance incidente (W)

### I.5 Etat de l'art de CZTS

#### I.5.1 Nouveau défi les cellules à base CZTS

La technologie des cellules solaires en couches minces a été synthétisée à base du CIGS et du CdTe, ces derniers ont donné des rendements intéressants qui dépassent ceux du silicium poly cristallin, mais leur développement a été freiné par deux obstacles majeurs : la rareté déclarée du gallium, de l'indium et du tellure qui conduisent à leur coût élevé, ainsi que la toxicité du sélénium et du cadmium [8], pour ces raisons, l'étude de **Wadia et al**[8] montre que le PV est incapable de répondre aux besoins mondiaux en électricité , ces dernières années le CZTS a attiré l'attention en tant que matériau absorbant pour les cellules photovoltaïques en couches minces, en effet chaque composant du CZTS est abondant dans la croûte terrestre (Cu : 50 ppm, Zn : 75 ppm , Sn : 2,2 ppm, S : 260 ppm) et possède une toxicité extrêmement faible [9].

Le CZTS a été découvert par **K. Ito et T. Nakazawa**[10] de l'Université de Shinshu , ces chercheurs ont confirmé qu'il possède des propriétés optiques appropriées de cellule solaire et ont précisé, en 1988, que l'énergie de la bande interdite optique était proche de la

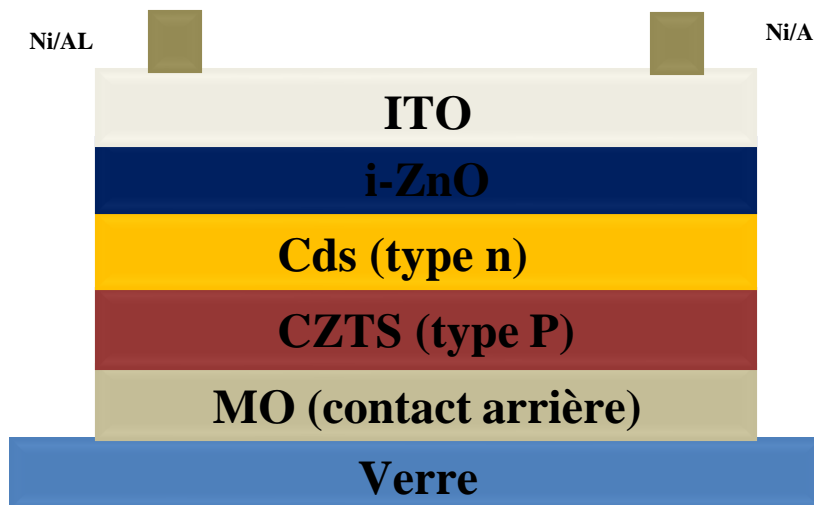
valeur optimale de 1,45 eV.

De plus, 165 mV ont été obtenu par réalisation d'une hétérojonction avec un film de conduction transparent et de l'oxyde de cadmium et d'étain (CTO). En 1996[10], ils ont fabriqué le film mince CZTS sur un substrat de verre sodocalcique (SLG) par une évaporation de faisceaux d'électrons (EB) suivie d'une sulfuration. En conséquence, la tension en circuit ouvert de 400 mV et le rendement de conversion de 0,66 % ont été obtenus par une configuration de la cellule suivant cet empilement : SLG/Mo/CZTS/CdS/AZO. **E.M. Friedlmeier et al[10]** , de l'université de Stuttgart ont signalé l'efficacité de conversion de 2,3% avec la tension en circuit ouvert de 470 mV par une structure similaire en utilisant le film mince CZTS en 1997. Ils ont signalé que la tension maximale en circuit ouvert de 570 mV a été obtenue dans une cellule différente dans le même rapport, Seules ces trois institutions mentionnées ci-dessus ont réussi à fabriquer des couches minces CZTS au cours du 20<sup>e</sup> siècle. En 2008[10] elles ont atteint le rendement de conversion le plus élevé de l'ordre de 6,77 % à l'aide de films CZTS préparés par la radiofréquence (RF) technique de co-pulvérisation suivie d'une sulfuration. Après 2010[10], le groupe IBM a fait état de données très ahurissantes d'environ 10 %. Ils atteignent 9,6 % avec CZTSSe, qui contient un peu de Se, en utilisant la voie humide ,ils ont rapporté 10,1% avec CZTSSe et 8,4 % avec CZTS en 2011.

La cellule à base de CZTS a également atteint une efficacité énergétique record de 12,6 % en 2013 par incorporation du sélénium [11]. En effet, ces données ont certainement démontré la possibilité que le CZTS soit un matériau compétitif pouvant remplacer d'autres couches absorbantes pour les applications photovoltaïques à couche mince.

### **I.5.2 Structure de cellule à base de CZTS**

Dans la structure en couches minces de chalcopyrite, qui sont des dispositifs hétérojonction, la cellule est formée par un empilement de plusieurs matériaux se déposant successivement sur un substrat, la figure ci-dessous représente les différents empilements de la cellule à base de CZTS.



**Figure I.5** La structure de cellule à base de CZTS

En effet, la formation de cellule à base de CZTS commence par le dépôt de molybdène Mo sur un verre sodocalcique réalisé par la technique de pulvérisation cathodique d'une épaisseur d'environ 1nm [12], ce dernier étant le contact arrière de la cellule et son rôle principal étant de collecter les charges générées dans la cellule[10]. Pour améliorer les performances de cette cellule, **Liu et al** [13] ont passivé le contacte arrière par une très fine couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Ensuite, le dépôt de la couche absorbante CZTS de type P d'épaisseur 1nm est réalisé par différentes techniques tel que pulvérisation ultrasonique, pulvérisation cathodique, sol gel etc [12].

la troisième couche Cds est déposée au-dessus de la couche absorbante appelée « couche tampon »( semi-conducteur de type n et d'épaisseur 50 nm ), par la technique de dépôt par bain chimique [12], elle sert de couche isolante pour empêcher le shuntage des trous ou d'autres défauts locaux dans la couche absorbante [14-15], elle peut passiver les défauts macroscopique et microscopique de la surface de l'absorbeur chalcopyrite[15], pour éviter la toxicité du cadmium, il peut être remplacé par le ZnS dopé.

Suivi par le dépôt de la couche fenêtre constituée de deux couches d'oxyde transparent qui sont déposées par la technique de pulvérisation cathodique, une première couche d'oxyde de zinc est i-ZnO (~50 nm) [12] moins épaisse par rapport à la deuxième couche, elle a aussi pour rôle de réduire le courant de court-circuit entre les deux électrodes de la cellule[16]et une second couche constituée d'oxyde d'indium dopé par l'étain ITO (~200

nm)[12], cette dernière permet de récupérer les électrons photo-générés[16].

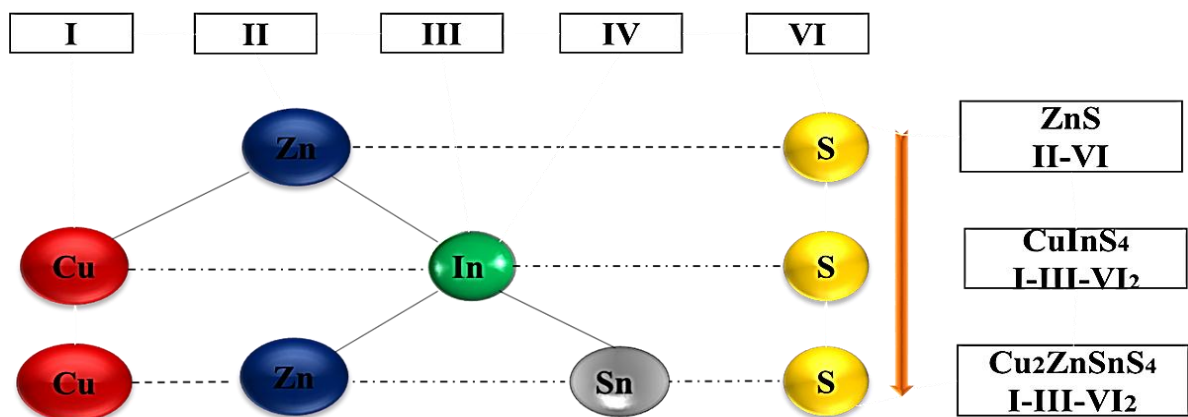
Le contact avant est réalisé en ajoutant à l'empilement une grille de Ni-Al déposée sur la couche fenêtre par évaporation [12] et qui a le rôle de réduire les pertes ohmiques (meilleure collecte de charges générées par le dispositif). Le Ni sert de couche d'accroche et Al permet d'éviter l'oxydation liée à la présence sous-jacente du TCO [17].

### I.5.3 Propriétés du CZTS

#### I.5.3.1 Structure cristalline

Le minéral est de la famille de groupe  $A^I_2 B^{II} C^{IV} X^{VI}_4$  [18], il est dérivé de la structure chalcopyrite  $CuInS_2$  (cuivre, indium et soufre) dans laquelle l'atome d'indium est remplacé par deux substitués, une moitié est remplacée par du zinc et l'autre par l'étain [19].

D'autre part, le semi-conducteur à base de  $CuInS_2$  est dérivé du ZnS qui se cristallise dans la structure zinc-blende [7], La figure I.6 schématise les substitutions secondaires.



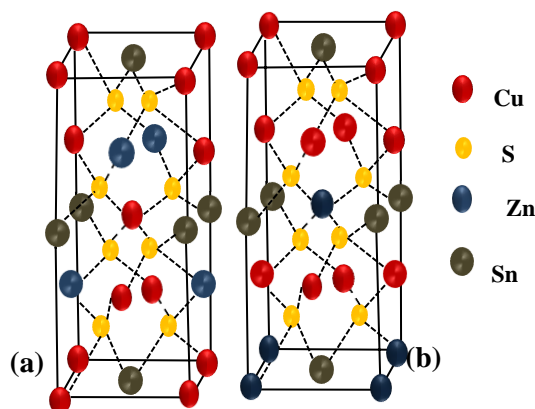
**Figure I.6** Représentation des familles semi-conducteurs binaires ternaires et quaternaires

Dans la littérature, un matériau chalcopyrite peut cristalliser en deux structures cristallines : la kesterite (Ks) et la stannite (ST) qui sont présentes dans une structure tétragonale [18]. Dans le CZTS les structures sont similaires à l'exception des arrangements différents des atomes de cuivre et de zinc, **Schor et al** ont montré par diffraction neutronique que  $Cu_2ZnSnS_4$  cristallise dans une structure de type kesterite [18], qui présente une stabilité thermodynamique [19] et qui est caractérisé par une faible énergie de formation de l'ordre de 3eV par atome [7].

Le CZTS cristallise dans une structure tétragonale de groupe d'espace I4 avec des paramètres

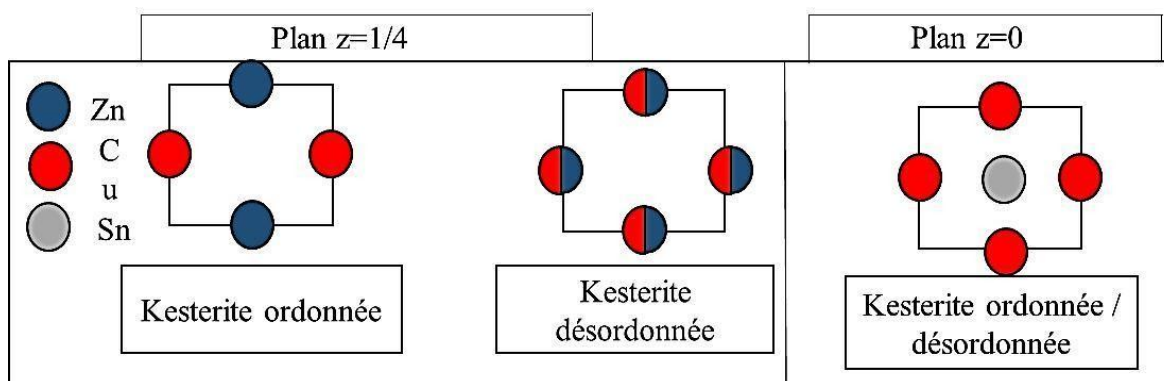


de maille  $a = 0.543 \text{ nm}$ ,  $c = 1.085 \text{ nm}$  [20], qui constitue un réseau CCP<sup>1</sup> d'anionset de cations occupant la moitié du site tétraédrique [18]. En effet, la structure du kesterite est caractérisée par une alternance des couches cationiques de [Cu-Sn], [Cu-Zn] : [Cu-Sn], [Cu- Zn], à  $z = 0.1/4, 1/2, 3/4$  [18], l'empilement de la couche est schématisé dans la figure I.7 :



**Figure I.7** la structure cristalline conventionnelle de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  de type (a) kesterite et (b) stannite

Le caractère de la transition de phase structurelle dans le composé de kesterite CZTS est dû à l'effet de température [18]. Il a été montré que la température critique  $T_C$  qui permet la transformation de la structure kesterite ordonnée en structure désordonnée est de l'ordre de  $260^\circ\text{C}$ [7], en effet la structure kesterite désordonnée est caractérisée par la répartition des atomes d'une manière aléatoire ce qui résulte en structure de groupe d'espace [I-42m] [21].



**Figure I.8** La phase kesterite ordonnée et désordonnée

<sup>1</sup> Le terme en anglais « Cubic Close Packed » désigne les système cristallins compactés.

### I.5.3.2 Propriété électrique

Les propriétés électriques d'un semi-conducteur sont déterminées par les défauts cristallins contrôlés par les concentrations des porteurs.

Le CZTS est un semi-conducteur intrinsèque de type P dû à la présence de défauts anti site de type  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  et des lacunes de type  $\text{V}_{\text{Cu}}$ , ces défauts sont formés pendant la croissance de ce film.  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  et  $\text{V}_{\text{Cu}}$  sont des défauts accepteurs peu profonds, la concentration élevée de ces défauts entraînerait une concentration élevée de trous libres dans ce système. Le calcul théorique montre qu'entre les deux défauts accepteurs, l'énergie de formation des antisites  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  est inférieure à celle de  $\text{V}_{\text{Cu}}$  [22].

Les résultats de mesure par l'effet de hall ont trouvé que la mobilité dans les couches de CZTS est comprise entre  $0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$  et  $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ , alors que la plupart des couches étudiées à des valeurs éditées étaient dans la gamme de  $1$  à  $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , La résistivité des composés CZTS varie de façon très significative, Des valeurs de résistivité comprises entre  $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  et  $10^{+3} \Omega \cdot \text{cm}$  ont été trouvées [16].

La qualité structurale des couches (la taille des grains dans toute l'épaisseur, la densité des défauts et de dislocation, la présence des phases secondaires) est responsable de la variation de la mobilité et de la résistivité de ce matériau [16].

La concentration des porteurs majoritaires (trous) de la plupart des couches minces de CZTS est comprise entre  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [16], cependant des valeurs de concentrations de trous en dehors de cette gamme ont été rapportées dans divers travaux, comme ceux mentionnés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau I.1** les estimations de concentration des porteurs, résistivité et de mobilité

La technique de dépôt	Concentration des porteur( $\text{cm}^{-3}$ )	Résistivité ( $\Omega \text{ cm}$ )	Mobilité ( $\text{cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	L'épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Référence
Sol gel-dip-coating	$8.199 \times 10^{+20}$	$4.45 \times 10^{-3}$	1.708	0.6	[23]
Sol gel-dip-coating	$4.779 \times 10^{20}$	$2.139 \times 10^{-7}$	4.94	1.5	[24]
Sputtering	$6.8 \times 10^{20}$	0.024	0.40	1.8	[25]
Pulvérisation ultrasonique	$3 \times 10^{18}$	$6.44 \times 10^{-1}$	3.22	1	[22]

### I.5.3.3 Propriétés optiques

Les films du CZTS ont une transparence optique faible, en théorie, le spectre d'absorption permet de découvrir toutes les transitions et d'obtenir des informations sur la structure de bande du composé. Expérimentalement, l'allure du spectre d'absorption est une caractéristique optique d'un matériau et évolue avec la composition, les défauts et son état de cristallinité. La probabilité d'absorption du photon détermine le coefficient d'absorption optique ( $h\nu$ ). L'énergie du gap est déterminée par plusieurs techniques de caractérisation, à savoir les spectres de transmission et de réflexion, l'électrorélectance et la photoluminescence [26].

On constate que les couches minces de CZTS ont de bonnes propriétés optiques mais elles sont toujours gouvernées par les conditions de préparation. Les principaux paramètres influents sur la valeur du gap dans les structures kesterite sont [26] :

- La température : le gap diminue linéairement avec l'augmentation de la température.
- L'épaisseur de la couche : les mesures de l'énergie du gap de CZTS faites pour différentes épaisseurs montrent une diminution du gap lorsque l'épaisseur augmente.
- La composition de la couche : pour toute application en optique, les couches minces doivent être les plus homogènes possibles surtout en composition car elle influe directement sur leurs propriétés optiques.

**Tableau I.2** propriétés optiques du CZTS selon différentes méthodes de dépôt.

La technique de dépôt	Transmission(%)	Eg(ev)	L'épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Référence
Spray pyrolyse	1	1.53	1.18	[27]
Sol gel-dip coating	8.5	1.48	0.6	[23]
Evaporation thermique	50	1.48	0.216	[28]
Sol gel-spin coating	2	1.58	0.370	[29]

### I.5.4 Effet de la température et du temps de recuit

Pour étudier l'influence de la température et du temps du recuit sur les films CZTS,

nous avons pris comme référence les œuvres de quelques auteurs, nous allons voir l'effet de la variation de température en premier puis du temps :

Le groupe **WENMEI FENG et al [30]** ont choisi un intervalle de températures allant de 250°C à 600°C sur des échantillons déposés par pulvérisation et ont obtenu les résultats suivants :

- $T < 300^\circ\text{C}$  : la structure était poreuse et n'était pas lisse.
- à  $T = 400^\circ\text{C}$  : la phase CZTS s'est formée et la phase ZnS est apparue, de plus le matériau est devenu riche en zinc et pauvre en cuivre.
- à  $T = 600^\circ\text{C}$  : une amélioration des grains et une meilleure homogénéité du matériau.

Le groupe **HANAE TOURA et al [31]** ont choisi un intervalle de températures allant de 350°C à 550°C sur des échantillons déposés par électrodéposition et ont obtenu les résultats suivants :

- $T < 450^\circ\text{C}$  : changement de la structure cristalline et non-uniformité des films.
- $T = 450^\circ\text{C}$  : température optimale de recuit.

Le groupe **Y. ALTOWAIRKI et al [32]** ont trouvé que l'intensité du pic des films augmente avec le temps de recuit, ce qui est dû à l'amélioration de la cristallinité des films minces CZTS, sur des films déposés par spin-coating. Alors que le groupe **J.C. GONZALEZ et al [33]** ont constaté qu'une augmentation du temps de recuit a permis d'augmenter légèrement la taille moyenne des grains et des cristallites des films minces CZTS polycristallins.

D'après ces résultats, nous constatons que les paramètres de temps et de la température ont pratiquement la même influence ; augmentation de la taille des grains, meilleure uniformité des films, etc. Nous avons donc fait le choix de varier le temps de recuit et non la température en raison d'une éventuelle économie d'énergie.

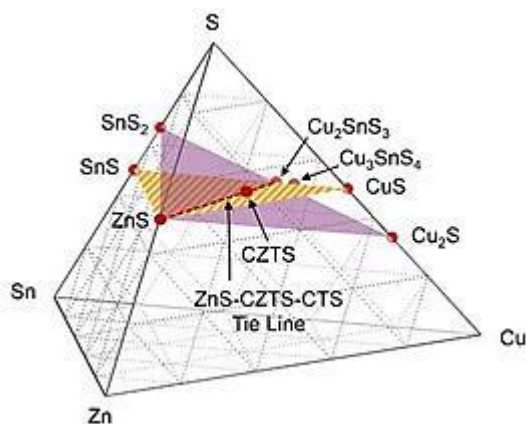
### I.5.5 Diagramme de phases

La Formation d'espaces chimiques quaternaires est encore compliquée en raison de compétition intense entre la croissance de CZTS et la croissance des phases binaire [ $\text{Cu}_2\text{S}$ , ZnS, SnS,  $\text{SnS}_2$ ] et ternaire [ $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ].

Le diagramme des phases de la figure I.9 montre l'évolution de la couche composée de CZTS en fonction de la teneur en éléments composés de la couche.

a figure I.10 schématise un triangle en trois dimensions, dont chaque côté indique le pourcentage atomique de l'un des trois cations, plusieurs régions ont été repérées sous certaines conditions.

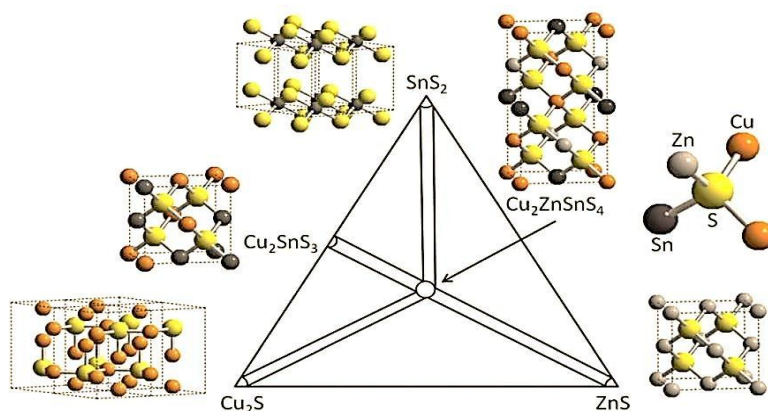
En effet, le CZTS ne se trouve que dans une zone stable étroite localisée au centre comme le montre la figure I.10, et les écarts stœchiométriques autour de cette zone conduisent à la présence facile de phases parasites, telles que  $\text{Cu}_x\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$  et  $\text{SnS}_x$ , qui entreraient en compétition avec la pure phase de CZTS [7].



**Figure I.9** Diagramme des phases du système  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [16].

Oleksyuk et al ont étudié les équilibres de phases dans le système  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{ZnS}$  par les méthodes d'analyse thermique différentielle [20].

La présence de phases localisées au  $\text{SnS}_2$  dans la région riche en étain[22], pour la région riche en Cu, pauvre en zinc et en étain, des phases secondaires  $\text{Cu}_x\text{S}$  apparaissent facilement, ainsi dans la même région les phases ternaire Cu-Sn-S ne sont pas exclues[7] et peuvent être formées sous des conditions pauvre en zinc[16]. Alors que les compositions riches en Zn et pauvres en Cu, favorisent la formation de  $\text{ZnS}$  [22].



**Figure I.10** Diagramme des phases du système  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{ZnS}$  et  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  [12].

L'élaboration du CZTS dans de telles compositions chimiques risque d'entraîner la formation de phases secondaires, la plus probable étant le ZnS [16].

### I.5.6 Les phases secondaires et leur impact sur les performances des cellules à base CZTS

Le développement récent des couches d'absorption CZTS est basé sur la recherche des conditions de croissance contrôlables, afin de réduire la présence des phases secondaires et des défauts complexes qui ont conduit à l'inhomogénéité structurale, une fluctuation locale<sup>2</sup> de tension en circuit ouvert et une recombinaison de charge élevée qui entraînent de mauvaises performances des cellules solaires [12].

**Tableau I.3** propriétés des phases secondaires et leur impact sur les performances des cellules à base de CZTS [7,12,34,35]

Les propriétés Les phases Secondaires	Bande interdite	Propriété électrique	Effet sur les performances de la cellule
<b>Cu<sub>2</sub>S</b>	1.2-2.2 eV	Semi-conducteur de type P ,très défectueux	Provoque des court-circuit dans la cellule PV à cause de la diffusion du cuivre
<b>Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub></b>	0.9-1.3eV	Semi-conducteur type P	Limite V <sub>co</sub>
<b>ZnS</b>	3.9eV	Semi-conducteur de type n, très résistif	Augmente la résistance série de la cellule et affecte FF et I <sub>cc</sub>
<b>SnS<sub>2</sub></b>	2.18 eV	Semi-conducteur de type n	Peut former une diode avec czts ainsi qu'une barrière pour la collection des charges , ce qui affecte le V <sub>co</sub> et la résistance shunt

Le CZTS subit un traitement chimique par diverses solutions à base de KCN, HCl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S et Br<sub>2</sub>/MeOH dans des conditions respectables et contrôlées de concentration et de température [7].

**Tableau I.4** les conditions d'élimination des phases secondaires [7]

Phases secondaire	Solution de décapage	Conditions expérimentales
<b>Cu<sub>2</sub>S</b>	KCN	Concentration(10% W/W), à l'ambiante , 1min
<b>CuSnS<sub>3</sub></b>	HCL	(5% V/V), T°=75°C,5min
<b>ZnS</b>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	(4-22% w/W),1min
<b>SnS<sub>2</sub></b>	Br <sub>2</sub> /MeOH	0.02, à l'ambiante , 1min

<sup>2</sup> Une variation rapide de tension , répétitive ou aléatoire .



# **Chapitre II**

## **Techniques de dépôt, élaboration et caractérisation des couches minces**

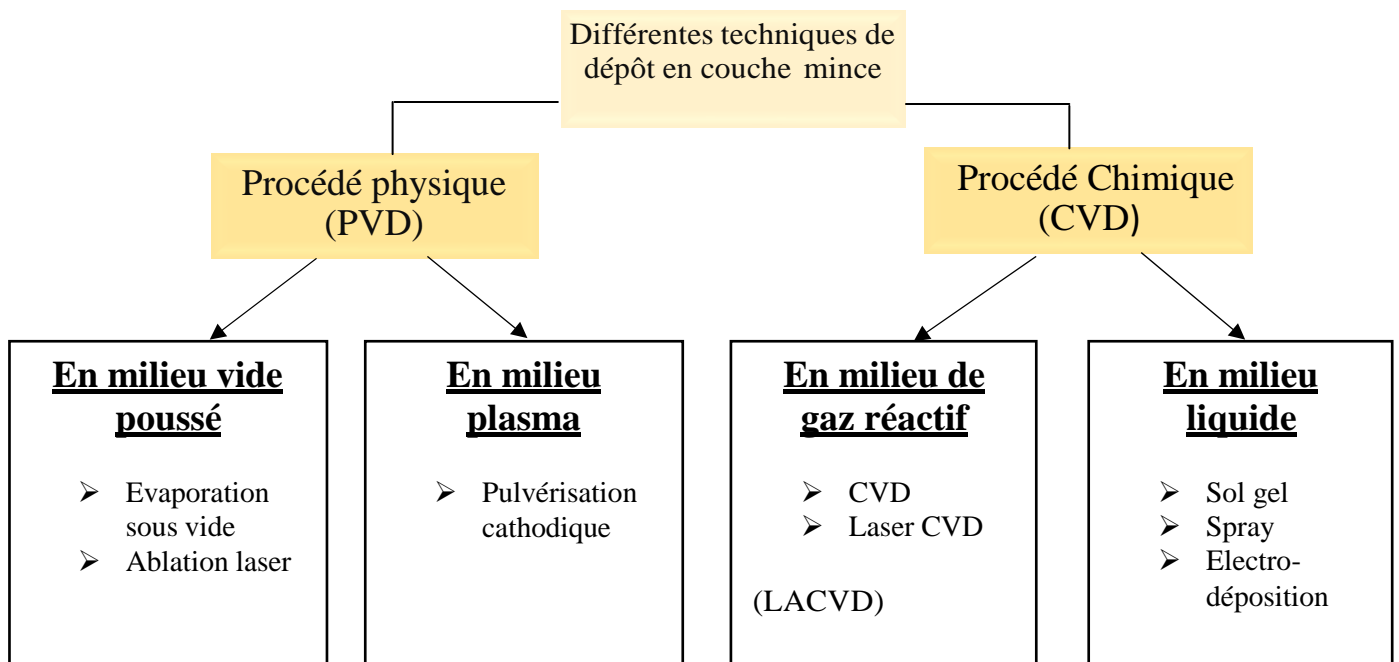


## II.1 Introduction

Dans ce chapitre nous discuterons les différentes techniques de dépôt des couches minces CZTS, ainsi que celle utilisée dans notre travail. Nous allons par la suite voir les techniques de caractérisation des couches minces en les classant en quatre parties : caractérisation morphologique, structurale, optique et électrique.

## II.2 Les techniques utilisées dans le dépôt des couches minces

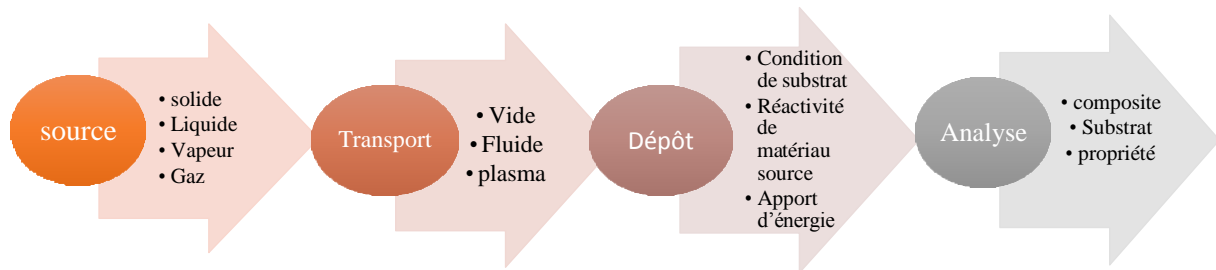
La classification des procédés de dépôt de composites nanostructures repose généralement sur différentes techniques, on distingue la famille de procédés par voie humide nécessitant l'utilisation de liquides tels que l'électro-dépôt par synthèse électrochimique ; sol-gel , les dépôt chimique en solution ,et par voie sèche ( dépôt chimique en phase vapeur (CVD) , dépôt physique en phase vapeur (PVD) ), pratiquement, ils peuvent être divisés en deux catégories physiques ou chimiques, la classification est présentée sur le schéma dans la figure II.1.



**Figure II.1** La classification de différent dépôt en couche mince.

Notons que les couches minces de CZTS élaborées par les méthodes physiques comprennent le dépôt physique en phase vapeur appelé « PVD » l'ablation laser, l'épitaxie a jet moléculaire « MBE » [36-37], et la pulvérisation cathodique [38]. Les méthodes chimiques comprennent les méthodes de dépôt en phase gazeuse (l'épitaxie a couche

atomique et dépôt à vapeur chimique) [39-40] et les techniques de mise en solution (spray pyrolyse, sol gel) [23,41,43], cette dernière contient quatre étapes consécutives, comme le montre la figure II.2.



**Figure II.2** Les étapes de réalisation de dépôt des couches minces.

La source qui forme le matériau de base du film mince à produire peut être un solide, un liquide, de la vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide, il est transporté vers le substrat par évaporation. Ceci peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou "pulvérisation" d'ions positifs. Toutes ces méthodes sont classées sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD. La source solide est parfois convertie chimiquement en vapeur. Dans d'autres cas, le matériau de base se présente sous la forme d'un gaz ou d'un liquide avec une pression de vapeur suffisante pour être transporté à des températures modérées. Le PVD est un procédé utilisant des gaz, des liquides vaporisés ou des solides vaporisés chimiquement comme matériau de base, cette définition n'est pas toujours confirmée. Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui fonctionnent dans un vide poussé, d'autres tels que l'ablation laser et l'atomisation, fonctionnent souvent à hautes pressions caractéristiques du fluide. Il a également été constaté que la plupart des processus de dépôt CVD se déroulent à des pressions modérées, l'épitaxie par transmission chimique « épitaxie par faisceau chimique » fonctionne dans le vide [42].

A ce stade, plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma. La grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet l'activation de la formation de couches à basses températures.

La pression de travail du plasma peut être une pression de fluide ou un vide poussée. La troisième étape des procédés de production de films minces consiste à déposer le film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les phases de nucléation et de coalescence telles que décrites dans le paragraphe précédent. Le comportement de dépôt est déterminé par les facteurs sources, transport et également les trois conditions principales de la surface du

substrat, qui sont l'état de surface « rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau entrant », la réactivité du matériau venant à cette surface « le coefficient de liaison » et l'énergie stockée sur la surface « température du substrat, photons, ions positifs » [42].

La dernière étape du processus de production est la nécessité d'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle des matériaux consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes, si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il faut recourir à des expériences spécifiques [42].

## **II.3 La technique de dépôt par pulvérisation chimique réactive ‘spray pyrolyses ultrasonique’**

### **II.3.1 Le principe de la technique**

Au fil des décennies, de nombreuses études ont été menées sur le développement de préparation des couches minces par pyrolyse chimique (pulvérisation) (SP) sur de petits échantillons, car c'est relativement rentable d'une part, et d'autre part c'est une technologie très simple pour préparer des couches de n'importe quelle composition, contrairement à de nombreuses autres techniques de dépôt de film, la figure II.3 montre le principe de la technologie de dépôt par pulvérisation pyrolyse chimique réactive.

Dans la première étape, la solution de sel métallique est atomisée sous forme de gouttes de rosée brumeuse (air + solution) par un atomiseur, habituellement trois types d'atomisation sont utilisés dans cette technique :

- Jet d'air (le liquide est exposé à un jet d'air)[26].
- Ultrasonique (les fréquences ultrasoniques produisent les ondes courtes nécessaire Pour l'atomisation fine) [26].
- Electrostatique (le liquide est exposé à un champ électrique élevé) [26].

Notre étude est effectuée par le procédé spray ultrasonique, les gouttelettes pulvérisées sont ensuite transportées par un gaz porteur inerte (argon, azote et air comprimé) [43], vers la chambre de réaction précisément sur le substrat chauffé [26].

Chaque goutte agit comme une réaction partielle distincte, qui subit une série de réactions physiques et chimiques, y compris l'évaporation du solvant, la précipitation, l'aération et

la décomposition.

Plusieurs facteurs doivent être pris en compte tels que : la température du substrat qui est le paramètre le plus critique, assurant l'évaporation complète des solvants au niveau du substrat lors de la formation de la couche du composé désiré (le CZTS). L'épaisseur de la couche qui dépend de la concentration des précurseurs, du volume de la solution à pulvériser et du temps du dépôt [43].

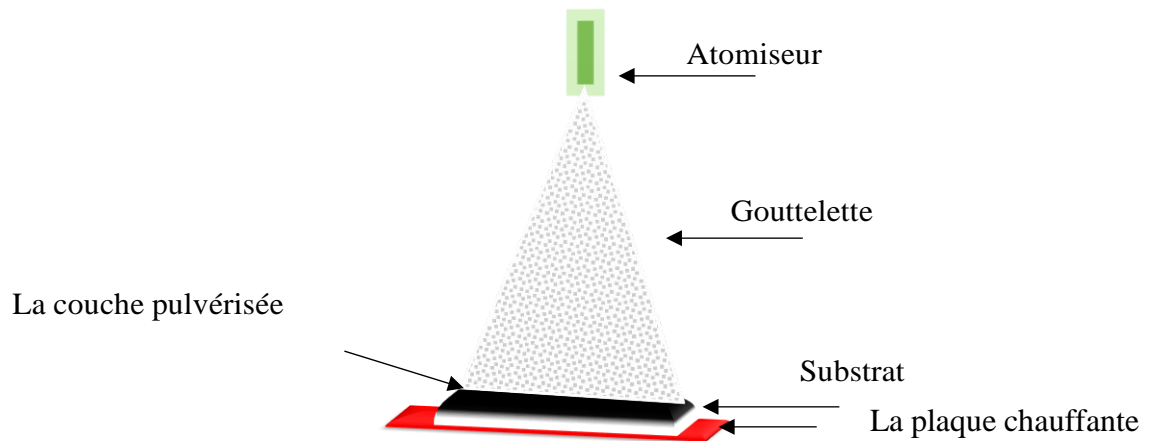


Figure II.3 Schéma de principe de l'équipement de pyrolyse par pulvérisation

### II.3.2 Equipement de la technique

L'objectif de notre étude est la réalisation le dépôt de la couche absorbante CZTS, par la technique de spray ultrasonique, les principaux éléments de cette technique sont :

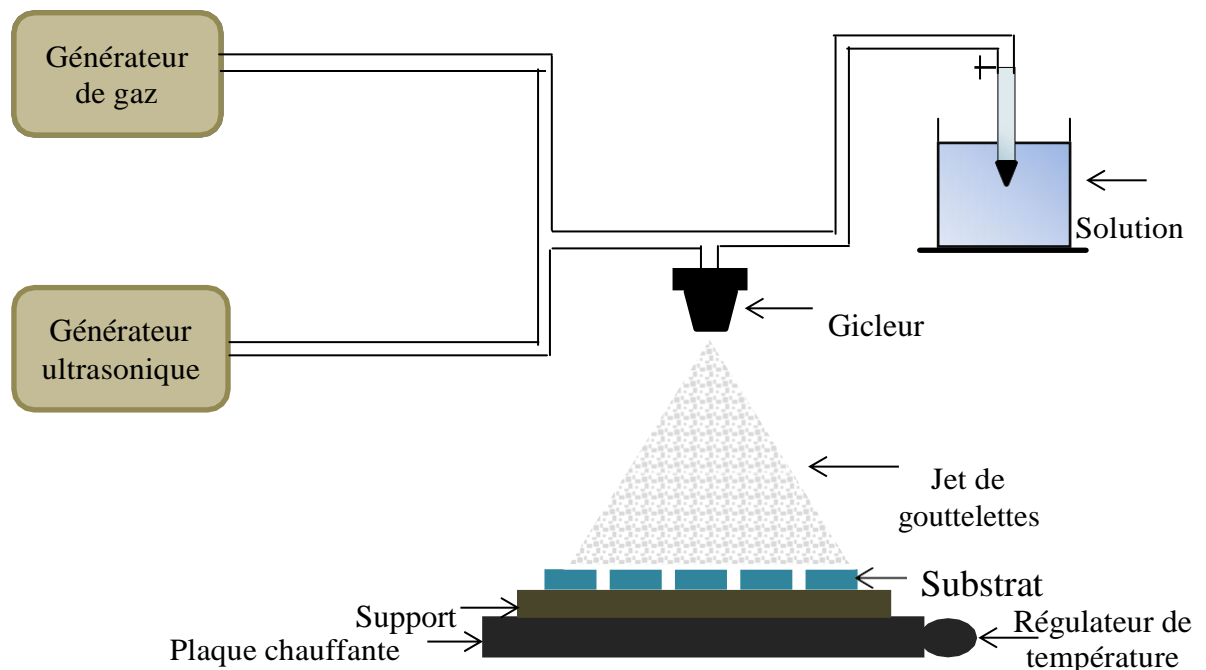


Figure II.4 schéma de l'équipement de la technique de pulvérisation spray pyrolyse ultrasonique.

**Atomiseur (pulvérisateur, gicleur) :** qui assure la pulvérisation de la solution de départ en jet de gouttelettes très fines, sous l'effet de la pression appliquée par le piston. Nous avons utilisé une buse avec un orifice de 0,01 mm de diamètre [44].

**Système de chauffage :** constitué d'une plaque portée à quelques millimètres au-dessus d'une résistance bobinée à l'intérieur d'un bloc d'argile et insérée dans une cuvette métallique chauffé par effet joule dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température qui est relié à un contrôleur de température [45].

**Porte substrat :** c'est une plaque chauffante en acier inoxydable (résistance électrique) dont la température peut être fixée à l'aide d'un thermorégulateur et un thermocouple, elle peut atteindre une température de 500°C [44].

**Générateur de gaz :** permet de transformer la solution au niveau du gicleur jusqu'au substrat, et commander l'écoulement avec beaucoup de sensibilité pour éviter d'extraire le revêtement pulvérisé, les gaz utilisés doivent être inertes pour éviter toutes contaminations par les gaz réactifs.

**Un générateur ultrason à une fréquence de 40 Hz :** qui permet de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines 40  $\mu\text{m}$  [44].

**Seringue porte la solution :** alimente un atomiseur à faible débit.

## II.4 Parti expérimentale

Ce travail a été effectué au niveau du laboratoire du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique à Alger, où nous avons utilisé la technique que nous avons expliqué précédemment pour élaborer les couches minces CZTS.

### II.4.1 Solvant

Les précurseurs sont dissous dans de l'alcool ou de l'eau distillée, il est préférable d'utiliser de l'alcool à la place de l'eau du fait de sa faible viscosité, de plus son évaporation dans le substrat provoque la décomposition de l'alcool donc cela n'affecte pas les propriétés du revêtement, contrairement à l'eau qui modifie l'état physique et peut affecter la cristallisation de la couche pulvérisée lorsqu'elle s'évapore. En fait, les précurseurs sont dissous dans l'eau distillée et donnent des dépôts avec un aspect blanchâtre, dans notre travail nous avons utilisé de l'eau distillée en raison de sa disponibilité et de son intérêt économique.

## II.4.2 Substrat

La réalisation des couches de CZTS sera effectuée sur des substrats en verre sodocalcique (Soda-Lime Glass, SLG), le verre a été choisi comme substrat en raison de la présence de sodium, ce phénomène a été découvert lors du dépôt de la couche CIGS à haute température [17], le sodium se diffuse du substrat vers la couche déposée, de plus sa présence lors de la croissance du CZTS peut modifier sa morphologie ce qui a été confirmé expérimentalement par plusieurs groupe de chercheurs qui ont trouvé que la taille des grains CZTS est fortement influencée par la diffusion du Na localisé aux joints de grains, ce qui permet d'obtenir des grains plus gros et plus compacts [13], les substrats en verre sont également adaptés à la caractérisation optique du fait de leur transparence [43].

## II.4.3 Préparation du substrat

La qualité et la caractérisation des films CZTS dépendent fortement de l'état du substrat et de sa propreté, avant de commencer le dépôt des films CZTS, le substrat en verre doit être rigoureusement nettoyé pour éliminer toutes les impuretés qui altéreraient la qualité et l'adhérence du film.

Le processus de nettoyage des substrats suit les étapes suivantes :

- Nettoyage par détergent dans de l'eau bouillante pendant 15 minutes.
- Rinçage par de l'eau dé-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 dé-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.4.4 Préparation des solutions

Dans notre travail, nous avons utilisé d'acétate de zinc dihydrate  $[ZnCl_2 \cdot 2H_2O]$  dont la masse molaire est  $M=172.346\text{g/mol}$ , le chlorure d'étain dihydrate  $[SnCl_2 \cdot 5H_2O]$  dont la masse molaire est  $279.69\text{ g/mol}$ , le chlorure de cuivre dihydrate  $[CuCl_2 \cdot 2H_2O]$  dont la masse molaire est  $170.4\text{ g/mol}$ , la thio-urée  $[SC(NH_2)_2]$  dont la masse molaire est  $76.120\text{g/mol}$ , pour obtenir une solution de chaque précurseur de molarité  $[C=0.01M]$ , on mélange une quantité  $[m=C.M.V_{mol}]$  dans un volume d'eau distillée  $V_{sol}=250\text{ml}$ .

Les quantités introduites ont été choisies afin d'obtenir une solution avec des rapports molaires Cu/Zn/Sn/S de 2:1:1:8, ce qui a ensuite conduit à un complexe stœchiométrique dans le CZTS de type  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . La thio-urée a été introduite en excès pour compenser la perte de soufre due au chauffage du substrat.

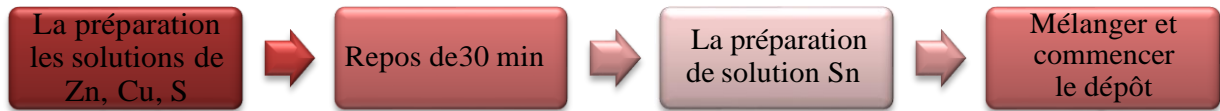


Figure II.5 Les étapes de réalisation le dépôt CZTS

### II.4.5 Dépôt des couches minces

Les échantillons CZTS ont été déposés par la technique de pulvérisation ultrasonique illustrée à la Figure. II.6. Les étapes à suivre pour le dépôt :

Nous plaçons une plaque (porte substrat) au-dessus d'une résistance dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température, la plaque est chauffée à partir de la température ambiante progressivement jusqu'à  $320^\circ\text{C}$ , les substrats sont préchauffés dans un four avant d'être placés sur la plaque chauffante pour éviter les chocs thermiques (fissures) des substrats. Lorsque le chauffage est réalisé, nous fixons le débit de la solution à 150 ml/h et le type de pulsation. Des gouttelettes très fines sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui permettent l'activation de la réaction chimique entre les composés. Le dissolvant s'évapore en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince en poudre. A la fin du dépôt, nous laissons les substrats refroidir au-dessus de la plaque chauffante jusqu'à la température ambiante, ensuite nous récupérons nos échantillons, et les soumettent à un traitement thermique rapide.

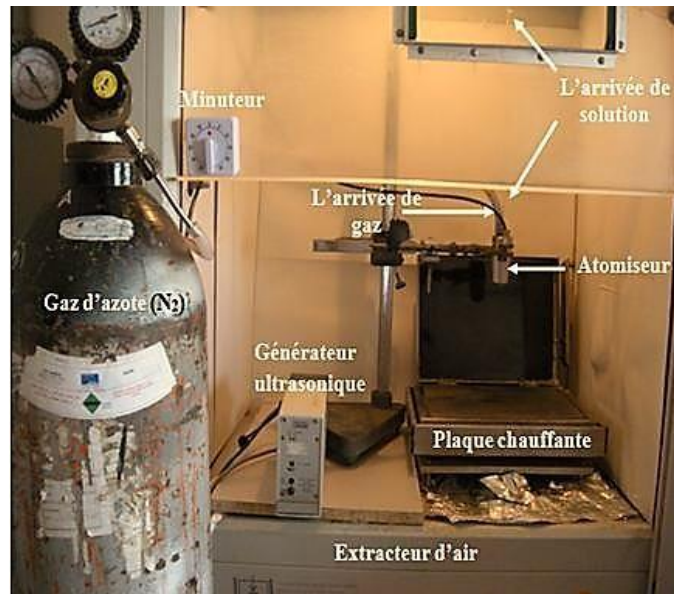


Figure II.6 Le dispositif spray-ultrasonique-CRTSE.

#### II.4.6 Température de dépôt

La technique de spray pyrolyse est parmi les méthodes chimiques qui exigent des températures élevées pour la décomposition des solutions utilisées sur les substrats chauffés [41], qui influent sur le contrôle de l'évaporation des gouttelette générées, de ce fait, une évaporation rapide ou trop lente entraîne une réaction non désirée des précurseurs sur les propriétés de dépôt [47], **Rajagopalan et al** ont étudié l'influence de la température du substrat, évoluant entre 300°C et 400°C sur la croissance des cristaux ainsi que sur les propriétés piézoélectriques, ces chercheurs ont trouvé que la taille et la forme des cristaux dépendent fortement de ce facteur [44], dans notre travail nous avons choisi la température du substrat de 320°C pour l'obtention de CZTS.

#### II.4.7 Le recuit (traitement thermique rapide)

Le recuit est l'un des procédés de fabrication des couches minces qui consiste à chauffer une poudre sans la faire fondre : les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de la couche.

Pour étudier l'influence du recuit sur les propriétés électriques, optiques et structurales, nos échantillons ont été recuits à  $T = 500^{\circ}\text{C}$  sous atmosphère ( $\text{N}_2$  ou  $\text{H}_2\text{S}$ ) pendant 30 min, 60 min et 90 min dans un four tubulaire du laboratoire CRTSE. Cette étape permet d'améliorer la cristallisation de la couche, augmenter sa ductilité et ainsi réduire sa dureté.



La sulfuration a été réalisée pendant le recuit par la poudre de soufre, afin de créer une atmosphère de soufre pour récupérer sa quantité volatile lors du dépôt.

Le four est constitué de deux plaques de céramique et de plâtre, à l'intérieur se trouve un tube en quartz relié à une bouteille de gaz afin de contrôler l'atmosphère de recuit, et est équipé d'un générateur de courant de marque ALTERNOSTAT pour chauffer le four par effet joule avec des résistances reliées à un thermocouple et un régulateur de marque EUTOTHERM qui permet de visualiser et de contrôler la température du four [47].

Il est relié à une fiole remplie d'huile pour détecter et maîtriser le débit du gaz entrant dans le tube de pyrex [47].



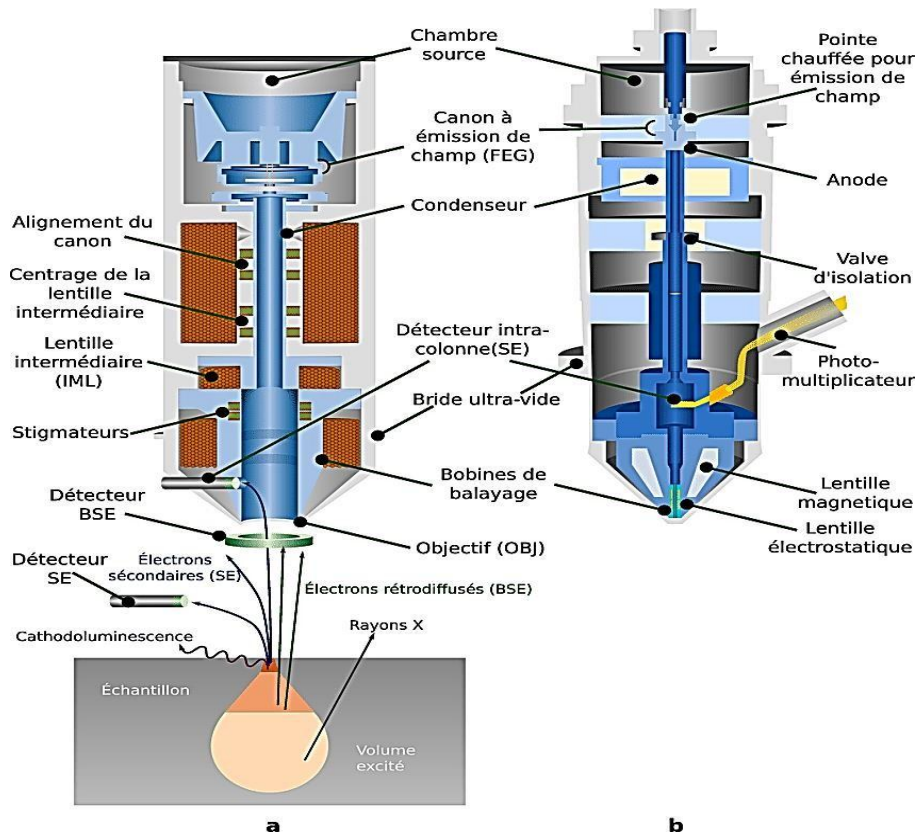
**Figure II.7** Four tubulaire -CRTSE.

## **II.5 Les techniques de caractérisation**

### **II.5.1 Partie a : caractérisation morphologique**

#### **II.5.1.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La Microscopie Electronique à Balayage est basée sur l'interaction entre les électrons du faisceau incident et l'échantillon, Après l'interaction on obtient différents signaux exploitables pour l'analyse de l'échantillon (électrons secondaires et rétrodiffusés, électrons transmis, électrons Auger, rayons X ) permet d'obtenir des informations sur la morphologie, la structure et la composition chimique de l'échantillon [48].



**Figure II.8** L'équipement de microscopie à balayage [49].

Un électron primaire qui passe près d'un atome cède une partie de son énergie cinétique à l'atome de l'échantillon, provoquant son ionisation par éjection d'un électron dit 'secondaire'. Un électron primaire peut aussi interagir avec un atome par collision, il sera de ce fait dispersé ou 'rétrodiffusé' avec une profondeur généralement supérieure à celle des électrons secondaires donc ils vont contribuer beaucoup plus à la création de contraste contrairement aux électrons secondaires qui sont destinés à l'imagerie. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à l'écran cathodique [43].

Avant d'effectuer les analyses au MEB, les échantillons doivent être métallisés, le matériau utilisé pour la métallisation est le platine [44].

La qualité des images ainsi obtenues dépend grandement de l'échantillon analysé. L'échantillon doit être propre, plat et conducteur d'électricité pour évacuer les électrons. Si le matériau est isolant (matériau biologique, polymère, oxydes, etc.), les électrons générés par le faisceau ne sont pas évacués et s'accumulent à la surface de l'échantillon. Cela se traduit par une image entièrement brillante et claire. Dans ce cas pour obtenir une bonne image, il est nécessaire au préalable d'effectuer une métallisation [43].

Nous utiliserons dans notre travail le microscope à balayage de haute résolution (MEB) JSM-7610FPlus (figure II.9)



Figure II.9 Microscope électronique à balayage.

## II.5.2 Partie b : caractérisation structural

### II.5.2.1 Diffraction par les Rayons X

La diffraction des rayons-X est une technique non-destructive, très puissante qui permet d'identifier et déterminer précisément une multitude de forme cristalline, présentes dans un solide ou une poudre.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de longueur d'onde des rayons X ( $0.1 \text{ nm} < \lambda < 10 \text{ nm}$ ) sur un échantillon[48], le rayonnement pénètre dans le cristal, absorbe une partie de l'énergie et excite des atomes avec émission de radiation dans toutes les directions. Les radiations émises par le plan atomique qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté, la condition pour que les radiations soient en phases s'exprime par la loi de Bragg [50] :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II.1})$$

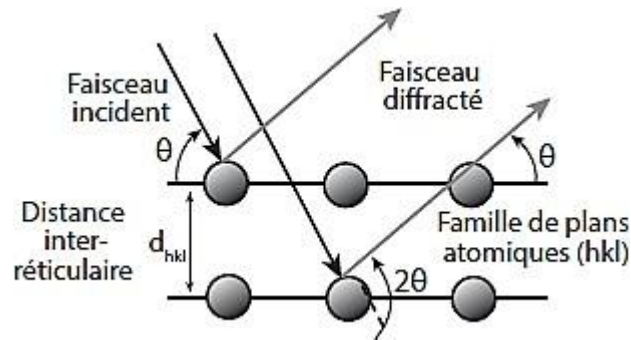
Avec :

**n** : ordre de la diffraction.

**$\lambda$**  : longueur d'onde du faisceau des rayons X.

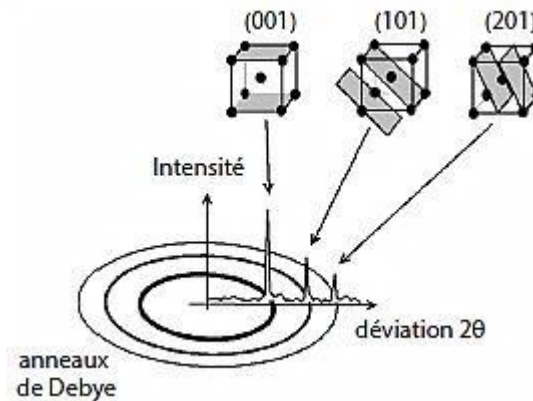
**d** : distance entre deux plans réticulaires.

$\theta$ : angle d'incidence des rayons X.



**Figure II.10** Diffraction par les rayons selon la loi de Bragg [50].

Selon la loi de Bragg, nous pouvons associer chaque pic à un plan atomique imaginaire, les plans sont déterminés par des indices de Miller (hkl), donc nous pouvons associer ces indices aux pics de diffractions, qui est l'indexation des pics [50]. Comme le montre la figure II.11.



**Figure II. 11** Association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)[50].

### II.5.3 Partie c : caractérisation optique

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

- Les méthodes qui analysent les propriétés optiques du matériau telles que ; les mesures de transmittance et de réflectance, et les mesures éllipsométriques. Ces mesures

spectroscopiques permettent de déterminer l'épaisseur du matériau, le gap optique et l'indice de réfraction

- Les méthodes qui étudient la réponse optique du matériau à une excitation telle que la photo et la photo-luminescence [26].

### II.5.3.1 Spectroscopie ultraviolet-visible-Infrarouge (UV-VIS-IR)

La spectroscopie UV-VIS-IR a pour principe de fonctionnement l'excitation des électrons du milieu étudié à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et la détection de la lumière émise par cette dernière. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant.

Elle est employée pour mesurer le spectre d'absorption de la lumière par l'échantillon dans le domaine d'Ultraviolet-Visible-Infrarouge (UV-VIS-IR) et permet aussi de scruter les transitions d'excitation.

Ces mesures spectroscopiques nous permettront de déterminer les paramètres optiques du matériau tel que l'épaisseur du matériau, l'indice de réfraction optique, l'énergie de gap et l'énergie d'Urbach [38].

Nous prendrons un spectromètre UV-Visible-proche infrarouge Cary 500 pour effectuer les mesures nécessaires (figure II.12).

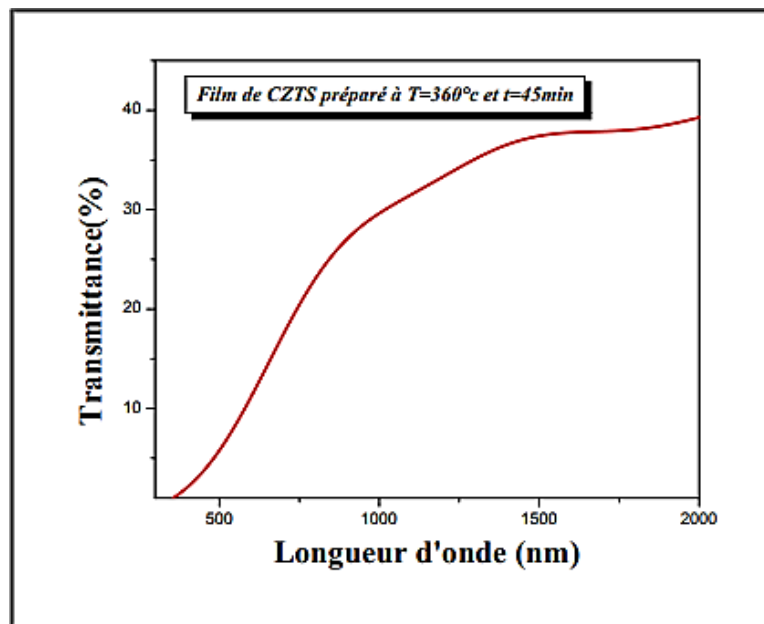


**Figure II.12** Spectromètre UV-Visible-proche infrarouge Cary 500.

### II.5.3.1.1 Les spectres de transmittance

Le coefficient transmittance, ou transmittance  $T$ , est défini comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité de lumière incidente [26,52].

Pour avoir les courbes de transmittance, nos couches de CZTS, ont été déposées sur les substrats en verre. Ce dernier est indispensable, car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral étudié. Un substrat vierge dans le faisceau de référence du spectrophotomètre, a été utilisé pour la trace des spectres, un ordinateur connecté à cet appareil reproduit les spectres représentant la transmittance, en fonction de la longueur d'onde du faisceau incident [26].



**Figure II.13** Spectre typique de transmittance d'une couche mince de CZTS déposée par spray ultrasonique [26].

Un exemple de ces spectres est représenté sur la figure II.13, où nous distinguons deux domaines :

- Un domaine vers de grandes longueurs d'onde, où la transmittance présente une série de frange d'interférences dues aux réflexions multiples dans la couche de CZTS. Ce domaine nous permettra de déterminer l'épaisseur de la couche et l'indice de réfraction ;
- Le second domaine, où la transmittance commence à décroître rapidement, nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique [26].



### II.5.3.1.2 Détermination du coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption  $\alpha$  et le coefficient d'extinction  $k$  du matériau qui la constitue, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement; la loi de Beer [26,53] :

$$T = e^{-\alpha d} \quad (\text{II.2})$$

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

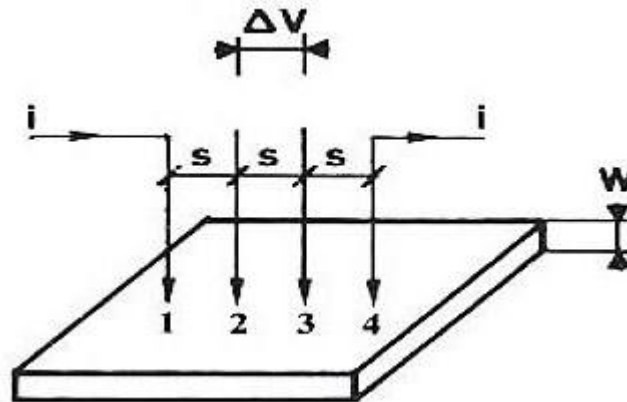
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T(\%)} \right) \text{ et } K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{II.3})$$

Où  $d$  est l'épaisseur du revêtement et  $T$  la transmittance. Il faut noter que ce calcul sous-entend que  $(1-T)$  est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais réfléchiée. Cette approximation est d'autant moins valable que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il faut donc être très prudent si on veut comparer  $\alpha$  pour des épaisseurs de couche très différentes [26].

## II.5.4 Partie d : caractérisation électrique

### II.5.4.1 Méthode des quatre pointes

La méthode de quatre pointes est utilisable aussi bien pour un matériau épais que pour une couche mince (déposée sur un substrat isolant ou isolée par une jonction). C'est une technique qui s'applique très bien pour des couches implantées en surface d'un substrat. Elle permet de mesurer rapidement la résistivité de tous types de semi-conducteurs. Pour mettre en œuvre la technique de résistivité par la méthode de quatre pointes, on applique quatre pointes métalliques (généralement en alliage de tungstène) alignées sur la surface du spécimen (Figure II. 12). Les deux pointes externes (1 et 4) servent à l'injection d'un courant  $i$ . Quant aux pointes (2 et 3), elles sont utilisées pour la prise de la chute de potentiel  $\Delta V$ . Notons que l'écart "S", entre les différentes pointes, est en général constant [54,55]



**Figure II.14** Principe de la détermination de la résistivité électrique par la méthode des quatre points. [54,55]

C'est une technique adaptée uniquement pour des faibles résistances où la résistance de l'échantillon est plus inférieure de la résistance de voltmètre ( $R_{\text{échantillon}} < R_{\text{voltmètre}}$ ).

La mesure de la tension conduit à la valeur de résistance carré et en connaissant l'épaisseur d'échantillon on remonte à la résistivité électrique.

On peut déterminer la résistance carrée avec la relation suivante :

$$Rs = K \frac{V}{I} \tag{II.4}$$

Où :

**K**= le facteur de correction qui dépend de la géométrie de la couche

**Rs** = la résistance carrée ( $\Omega/\square$ )

Dans le cas de mesures de couche sur substrat, il faut s'assurer que la couche soit bien isolée du substrat (une couche conductrice sur substrat isolant en prenant garde aux canaux de conduction d'interface, une couche p sur substrat n, ou une couche n sur substrat p). [54,55]

Nous utiliserons un résistivimètre CMT series SR 2000 N pour la mesure des résistances carré (figure II.15).



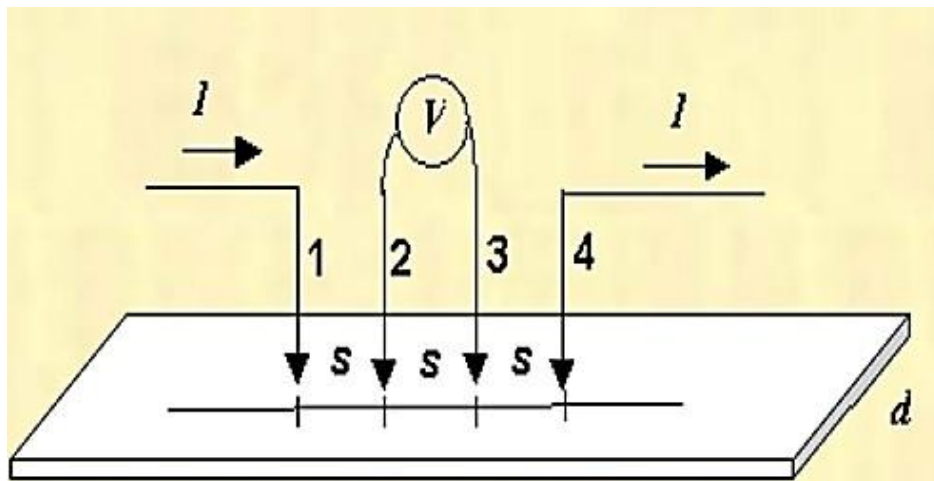
**Figure II.15** résistivimètre CMT series SR 2000 N.



### II.5.4.1.1 Mesurer de la résistance carrée

La méthode des quatre pointes est une méthode expérimentale utilisée couramment pour mesurer la résistance carrée et/ou la résistivité d'un semi-conducteur [56].

Elle consiste en quatre pointes alignées, équidistantes d'une distance  $s$  petite par rapport aux dimensions de l'échantillon. On envoie un courant  $I$  entre la pointe 1 et la pointe 4 (figure II.9) et on mesure la différence de potentiel  $V$  entre les points 2 et 3, le rapport tension courant  $V/I$  est lié à la résistivité en fonction des dimensions de l'échantillon [57].



**Figure II.16** Schéma de mesure de la résistance carrée par la méthode des quatre pointes [55,57].

#### II.5.4.1.1.1 Cas d'une couche massive

Dans ce cas, les équipotentielles sont des demi-sphères et la résistance mesurée entre la pointe 2 et la pointe 3 est calculée en intégrant des résistances infinitésimales comprise dans le quart de la couronne de sphère comprise entre les points en question et centrées à la pointe 1, les parties de l'échantillon à l'extérieur de cette portion ne peuvent intéresser la chute de potentiel entre 2 et 3. L'expression mathématique de la résistivité électrique  $\rho$  dans ce cas est donnée par [55,57] :

$$\rho = 2 * \pi * s * \frac{V}{I} \quad (\text{II.5})$$

$\rho$  : résistivité électrique ( $\Omega \cdot \text{m}$ ).

$\pi = 3.14$ .

$s$  : distance entre les pointes (m).

$V$  : Potentiel (V).

I : courant (A).

#### II.5.4.1.1.2 Cas d'une couche mince

Dans le cas d'une couche mince, les équipotentielles sont des cylindres et la résistance mesurée entre la pointe 2 et la pointe 3 est calculée en intégrant des résistances infinitésimales comprise dans le demi-cylindre comprise entre les pointes en question et centrées à la pointe 1, les parties de l'échantillon à l'extérieur de cette portion ne peuvent intéresser la chute de potentiel entre 2 et 3. L'expression mathématique de la résistivité électrique dans ce cas est donnée par [55,57] :

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right) * t * \frac{V}{I} \quad (\text{II.6})$$

Où  $t$  est l'épaisseur de la couche mince

Le coefficient 4,53 est un coefficient correcteur qui n'est valable que si la distance entre les pointes est très petite par rapport à la longueur et largeur de la couche semi conductrice. Lorsque ces dimensions deviennent plus proches de  $S$ , le coefficient correcteur diminue [54,57].

#### II.5.4.2 Etapes à suivre pour la mesure quatre pointes

Les étapes à suivre pour notre travail, c'est-à-dire dans le cas des couches minces est :

- Effectuer une mesure tension sur courant ( $V/I$ ) pas trop près des bords de l'échantillon.
- Exprimer la mesure en Ohms
- Multiplier par 4,53 pour obtenir la résistance carrée  $RS$ , noter ce résultat.
- Exprimer l'épaisseur  $t$  de la couche en cm
- Multiplier  $RS$  par  $t$  pour obtenir la résistivité électrique  $\rho$ , noter ce résultat (en Ohm.cm) [56].

## Chapitre III

### Résultats expérimentaux et interprétations

### III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats obtenus dans ce travail concernant la caractérisation morphologique, structurale, optique et électrique des couches minces CZTS déposées par spray ultrasonique. Nous discuterons également l'effet du paramètre de recuit (effet du temps de recuit) afin d'optimiser cette couche pour les applications photovoltaïques.

### III.2 Caractérisation Morphologique

L'analyse des surfaces des films par microscopie électronique à balayage permet à la fois de vérifier l'homogénéité des films et la comparaison de la qualité et de la taille des nano cristaux.

La figure III.1 présente la surface des couches minces de CZTS avant et après recuit à 500°C, pendant différentes durées de recuit : 30 min ,60 min et 90 min déposées sur un substrat en verre sodocalcique.

L'ensemble des images de la couche mince du CZTS, déposée par la technique spray pyrolyse ultrasonique sur substrat de verre, réalisé à faible jusqu'au grand agrandissement, est présenté dans la figure III.1.

La figure III.1 montre clairement que la morphologie des échantillons sans recuit distribue d'une manière non uniforme des particules denses à la surface, de plus, les grains ont une forme acanthosphères répartie sur la surface, formant des rangées d'épines, **Liqiang Li et al [22]** ont élaboré des couches  $\text{Cu}_2\text{S}$  par la technique d'électrodéposition et ont trouvé des nano cristaux de  $\text{Cu}_2\text{S}$  en forme de cactus, leurs résultats sont relativement similaires à notre résultat, nous avons conclu que l'échantillon qui a été déposé à 320°C sans processus de recuit favorisant la formation des phases  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Les images de film CZTS dans la figure III.1 après recuit, montrent que le substrat a été totalement recouvert par le film du CZTS. L'évolution de la croissance des grains lorsque la durée du recuit augmente de 30 minutes,60 minutes et 90 minutes, est traduite par l'augmentation de la taille des grains, les échantillons des films CZTS recuits pendant 90 minutes est bien cristallisé, les résultats sont cohérents avec les résultats par diffraction des rayons X , les résultat MEB montrent que les couches de CZTS ont une structure cristalline qu'elle que soit la durée de recuit.

Notre résultat est comparable à l'étude de **WENMEI FENG et al [30]** où il est rapporté que la taille des grains est plus importante et leur structure de plus en plus sphérique et compact pour les couches CZTS élaborer par la technique spray ultrasonique et recuit à des



températures entre 550°C et 600°C, Ces résultats montrent que la température de recuit et le temps de recuit joue un rôle primordiale pour l'augmentation de la cristallisation et de la taille des grains.

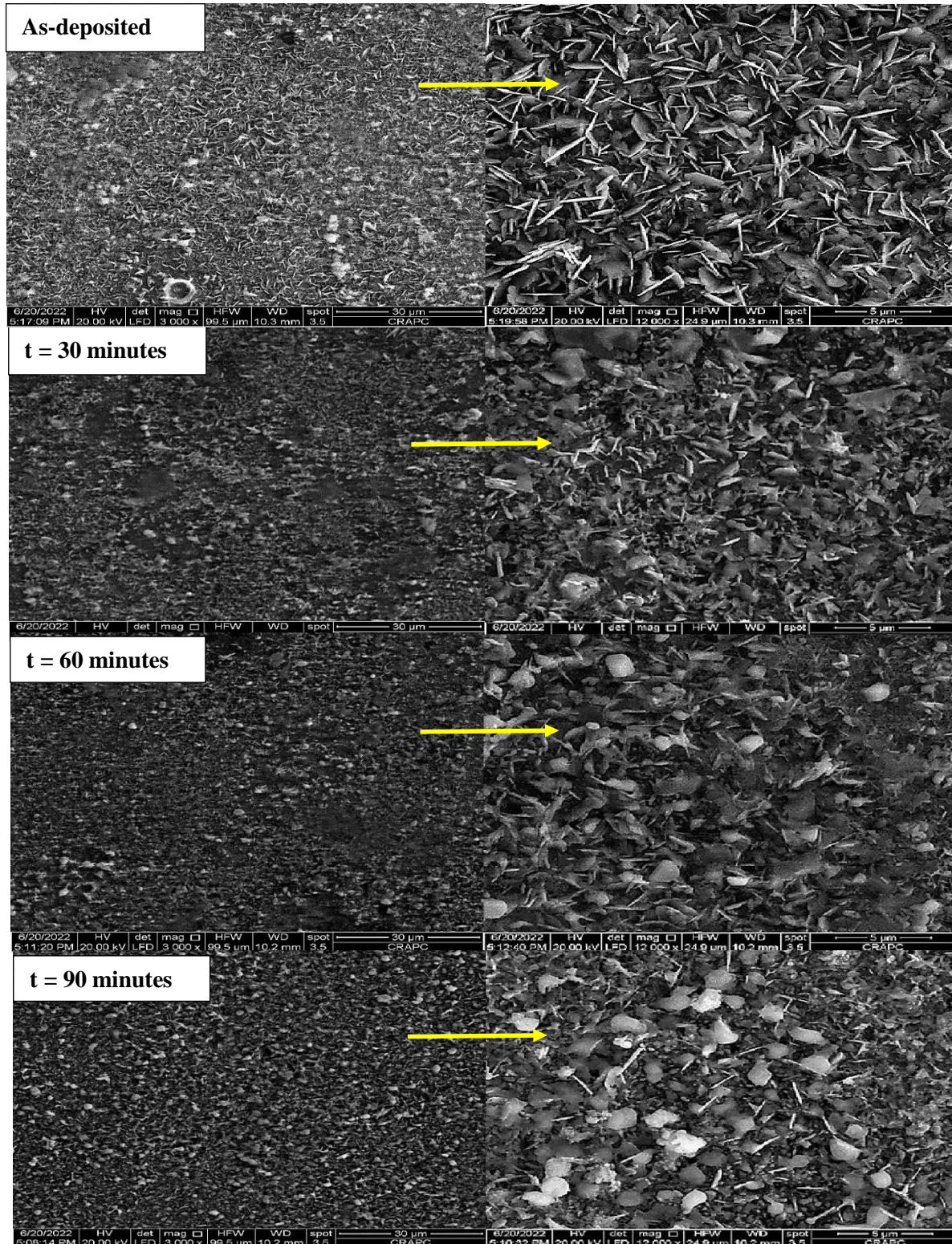


Figure III.1 Evolution de la morphologie de dépôts de CZTS avec la durée de traitement. (à gauche : image MEB à faible agrandissement, à droite image MEB à grand agrandissement)

### III.3 caractérisation structurale

#### III.3.1 Diffraction des rayons X

La structure cristalline des couches et leur orientation (paramètre de maille) sont étudiées par la diffraction des rayons X (DRX), présentée dans le tableau III.1, On observe des différents pics de diffraction situés à 28.45, 32.94, 47.29 et 56.10° correspondants respectivement aux plans (112), (200), (220) et (312). Ces positions sont identiques à celles reportées sur la fiche JCPDS du CZTS (JCPDS 01-75-4122) et le même résultat a été rapporté dans plusieurs travaux [29,58,59].

**Tableau III.1** Les pics de la DRX et leurs plans correspondants

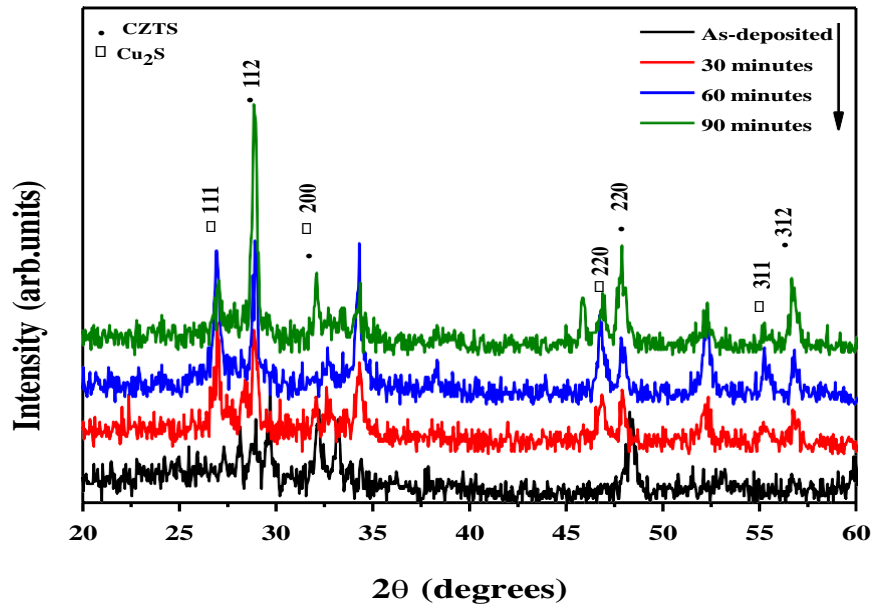
	CZTS			Cu <sub>2</sub> S			
	112	220	312	111	220	311	200
Sans Recuit	28,8988°	48,35086°	56,67735°	27,325°	46,44218°	55,72835°	32.225°
30 min	28,9282°	47,91728°	56,79447°	27,01582°	46,8234°	54,80224°	32.072°
60 min	28,94966°	47,91728°	56,77831°	26,96868°	46,79665°	55,21902°	32.448°
90 min	28,916°	47,86052°	56,73261°	27,04831°	46,87191°	55,18773°	32.113°

**Nb :** Nous ne pouvons pas nous prononcer sur le pic du plan (200) en raison de la similitude des spectres du CZTS et Cu<sub>2</sub>S et la quasi-égalité de leurs pics respectifs. Une autre analyse serait donc nécessaire pour les différencier, l'analyse Raman est généralement la plus utilisée.

Les pics situés à 27.86°, 32.38°, 46.30°, 54.86° correspondants aux plans (111), (200), (220) et (311) de la phase cubique de Cu<sub>2</sub>S (JCPDS 00-053-0522). Des résultats similaires ont été obtenus par **Mahjoubi et al** [27] sur des couches de CZTS élaborées par pulvérisation ultrasonique.

En comparant les intensités des pics de CZTS, nous observons qu'elles s'accroissent avec l'augmentation de la durée du traitement thermique. Ce comportement est supporté par **Paraye et al.** [60], où ils ont été interprétés comme un résultat de croissance des grains et d'amélioration de cristallinité, conduisant à une structure plus ordonnée.





**Figure III.2** spectres de diffraction des rayons X des couches  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  en fonction du temps de recuits pour une température  $500^\circ\text{C}$

Dans la littérature, la position du pic (112) pour le CZTS est donnée par une valeur de  $2\theta$  égale à  $28.45^\circ$  comparativement à notre résultat qui est de [ $28.898^\circ$  à  $28.949^\circ$ ]. En tenant compte de cette valeur, nous observons un décalage du pic (112) par rapport à celles enregistrées pour nos échantillons. Cette différence peut s'expliquer par une contrainte subie par le CZTS lors du dépôt [43].

### III.3.1.1 Taille des cristallites, déformation, densité de dislocation, FWHM

Les paramètres ont été calculés pour le pic le plus intense (112) à divers moments de recuit.

La taille moyenne des cristallites a été calculé par la formule de scherrer [61] :

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

Ou :

**K** : une constante de scherrer 0.9 .

**$\lambda$**  : longueur d'onde du faisceau de rayon X (0,15406 nm).

**FWHM** : la largeur mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffracté d'angle  $2\theta$ .

**$\theta$**  : L'angle de diffraction.

La figure III.3 montre que la couche non traitée présente une faible taille cristallite. Pendant le temps de recuit de 30 min, la taille cristallite augmente rapidement, cette augmentation est une traduction de l'amélioration de la structure cristalline des films. Nous

notons également que la taille moyenne des cristallites diminue légèrement pendant la durée de croissance comprise entre 60 min à 90 min. Ce comportement est dû à l'augmentation légère des contraintes internes  $\varepsilon$  produites dans les couche minces comme la figure III.3 l'illustre , cette dernière a été calculée a partir de l'équation suivante [58] :

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4} \cos \theta \quad (\text{III.2})$$

D'après la figure, la couche CZTS présente une contrainte résiduelle  $\varepsilon$  de signe positive mettant en évidence une contrainte d'extension avec des valeurs relativement faibles ; ce qui confirme que les couches minces du CZTS synthétisées ont un léger défaut de structure indiquant une forte cristallisation suivant le plan (112). Ces défauts créent un désordre de maille qui génère des contraintes intrinsèques dans la couche.

La densité de dislocation  $\sigma$  [ $\text{nm}^{-2}$ ] a été calculée à l'aide de l'équation III.3 [58] :

$$\sigma = \frac{1}{D^2} \quad (\text{III.3})$$

ou :

**D** : la taille moyenne des cristallites [nm].

L'allure la densité de dislocation  $\sigma$  et la contrainte  $\varepsilon$  présentent le même comportement, le film sans recuit présente un taux élevé de densité d'ordre 0.00575131, tandis que les films recuit à différents temps de recuit présentent un taux faible d'ordre [0,0010998, 0,00114922 et 0,00128395] comme la figure ci-dessous le montre. Le faible décalage significatif du pic de diffraction était observé, ce qui indique une stabilité de croissance et la faible probabilité de défaut d'empilement.

La mesure de FWHM en fonction du temps de recuit a été présentée sur la figure III.4. On remarque que le taux de variation de FWHM est passé de 0,62215 à 0,27209, nous remarquons également une variation légère de taux FWHM correspond au film recuit à différents temps, nos résultats sont comparable à ceux de **T. Özdal et al [29]** qui ont trouvé que la diminution rapide de FWHM peut être due à une amélioration de l'orientation de la structure cristalline et la diminution du niveau de déplacement des atomes plutôt que la croissance de la taille des cristallites.



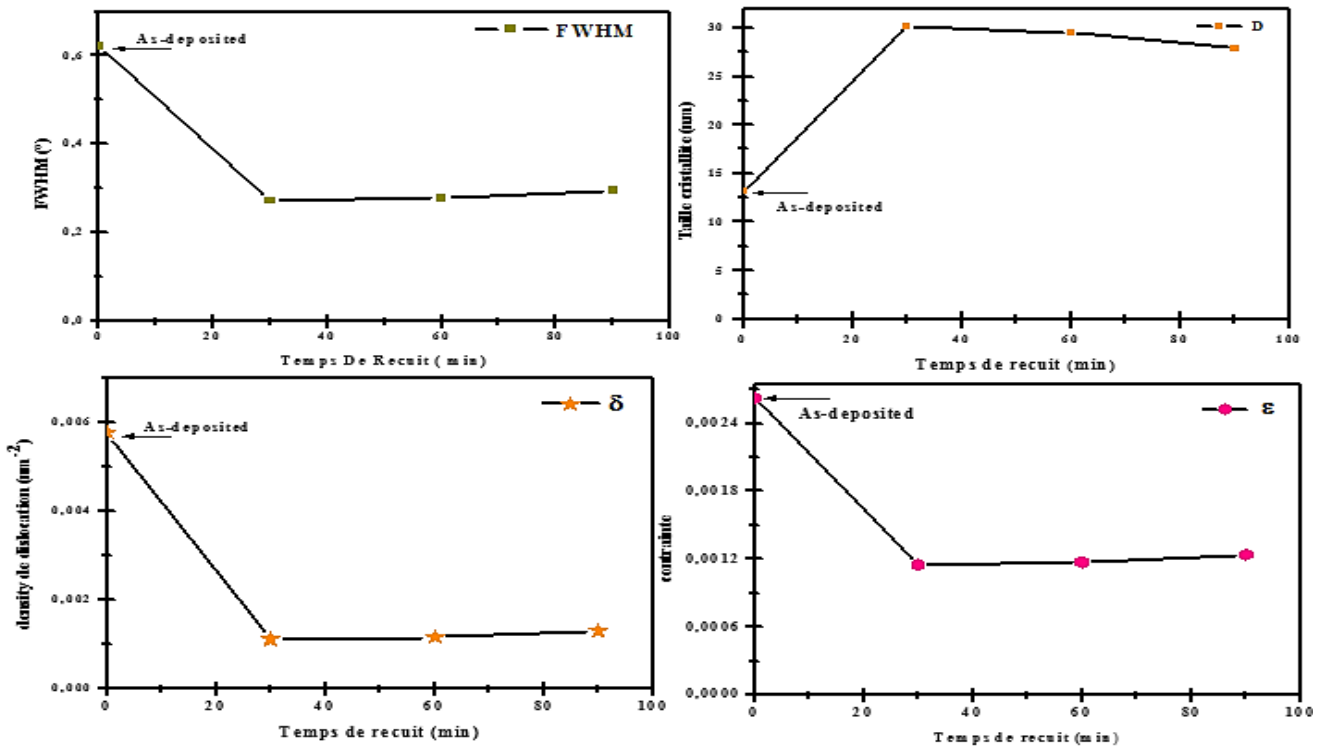


Figure III.3 la variation déformation, dislocation, FWHM, taille des grains en fonction de la durée de traitement thermique

### III.4 Caractérisation optique

Les propriétés optiques des films ont été caractérisées par spectroscopie de transmission. A partir des spectres dans la figure III.4 , la transmittance commence à décroître rapidement à partir de  $\lambda = 580$  nm pour le film non traité et à partir de  $\lambda = 800$  nm pour tous les films traités thermiquement. Cette longueur d'onde nous servira pour la détermination du seuil d'absorption optique.

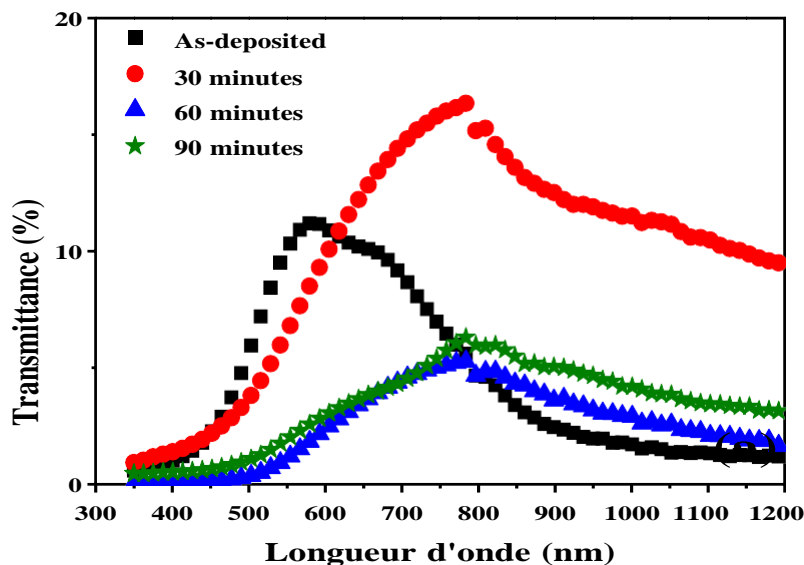


Figure III.4 évolution des spectres de dispersion de la transmittance en fonction de la durée de traitement thermique

La mesure de transmittance du film CZTS sans recuit est caractérisé par un comportement différent de ceux obtenus pendant le recuit. Le spectre est caractérisé par l'existence de trois régions : une forte absorbance dans la région des longueurs d'onde  $\leq 450$  nm qui correspond à une faible transmission d'ordre [0.5% à 2%], d'une autre part la transmission augmente jusqu'à ce qu'elle atteigne un niveau relativement élevé de 11% dans la région de longueurs d'onde comprises entre [450 nm à 600nm], une diminution significative de la transmittance de 0,5% est observée dans la région VIS (au-dessus de 600 nm) et dans le proche IR. Selon la longueur d'onde maximale d'allure de film CZTS synthétisé sans recuit correspond probablement au groupe d'espèce chimique  $\text{Cu}_x\text{S}$ , tandis que les films recuits présentent le même aspect. On distingue trois domaines de transmission selon la longueur d'onde pour les films recuits durant divers temps à la même température :

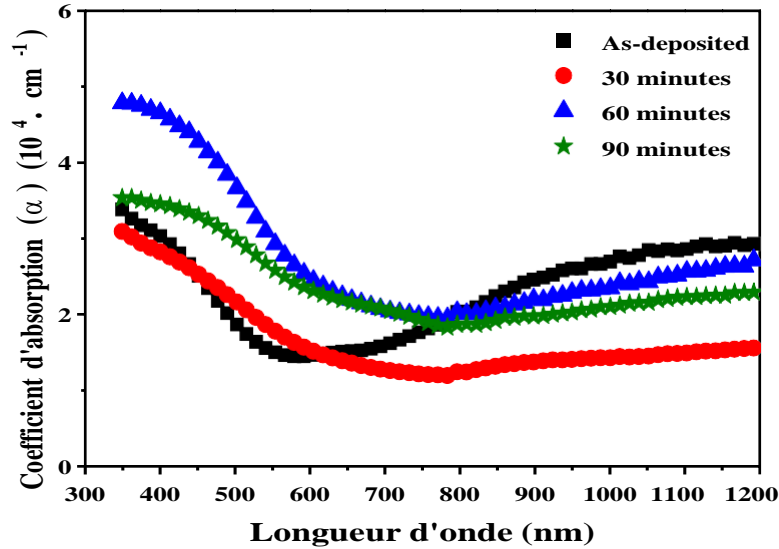
- Le domaine des longueurs d'onde  $\lambda \leq 500$  nm caractérisé par une faible transmission qui varie entre [0% - 2%]. Cela correspond à l'absorption fondamentale représentant la transition électronique de la bande de valence à la bande d'énergie conduction.
- Le domaine des longueur d'onde comprise entre  $500 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$  , la transmission augmente brusquement et tend vers des valeur 16%, 4% et 6% pour les films traités pendant 30, 60, 90, respectivement.
- Pour la région de longueur d'onde proche de infrarouge situé au-delà de 800 nm , la transmission est diminué jusqu'à atteindre des valeurs minimales d'ordre [1% ,3% pour les films traités pendant [60 et 90 min] et d'environ 10 % pour le film traité pendant 30 min.

#### III.4.1 Détermination du coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  d'un matériau peut être calculé à partir du spectre d'absorption, en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou simplement la loi de Beer. Pour une couche mince d'épaisseur  $t$  , la loi est la suivant :

$$\alpha = \frac{1}{t} * \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (\text{III.4})$$

Pour nos épaisseurs qui oscillent autour de  $t = 1.5 \mu\text{m}$ . La figure suivante illustre la dispersion du coefficient d'absorption des différents dépôts.



**Figure III.5** Evolution de dispersion du coefficient d'absorption en fonction de la durée de recuit

Les résultats montrent que nos films présentent des coefficients d'absorptions très élevés dans le domaine du visible et du proche de l'infrarouge (supérieur à  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). Ces résultats démontrent que notre matériau CZTS est capable d'absorber- avec une épaisseur autour de  $1.5 \mu\text{m}$ , une quantité importante et considérable du spectre solaire ( $> 99 \%$ ) le rendant approprié aux applications photovoltaïques.

### III.4.2 Détermination de la largeur de la bande interdite

La largeur de bande interdite a été déterminée à partir du spectre d'absorbance et en utilisant le modèle de Tauc [53] :

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^2 \quad (\text{III.5})$$

La figure III.6 représente la variation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $(h\nu)$ . L'énergie de gap  $E_g$  de la couche est déterminée à partir de l'extrapolation de la région linéaire avec l'axe  $h\nu$  ( $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ). La largeur de bande interdite des films est passée de 2.2 eV à 1.55 eV, avant et après recuit. D'après la littérature [12], les résultats trouvés des films recuit CZTS à divers temps sont en bon accord avec celles du gap du matériau CZTS ; ce qui peut s'expliquer par la modification de la composition élémentaire et la diminution des phases secondaires [22], Samia CHamekh et al [28] ont déposé les films CZTS par la technique d'évaporation thermique sous vide, et ont rapporté des résultats similaires à ceux de notre étude. Ils ont conclu que le traitement thermique améliore les propriétés optiques des films CZTS, ainsi que la croissance de la taille des grains des échantillons CZTS après le recuit est évidemment réduite l'énergie de la bande interdite à l'optimum.

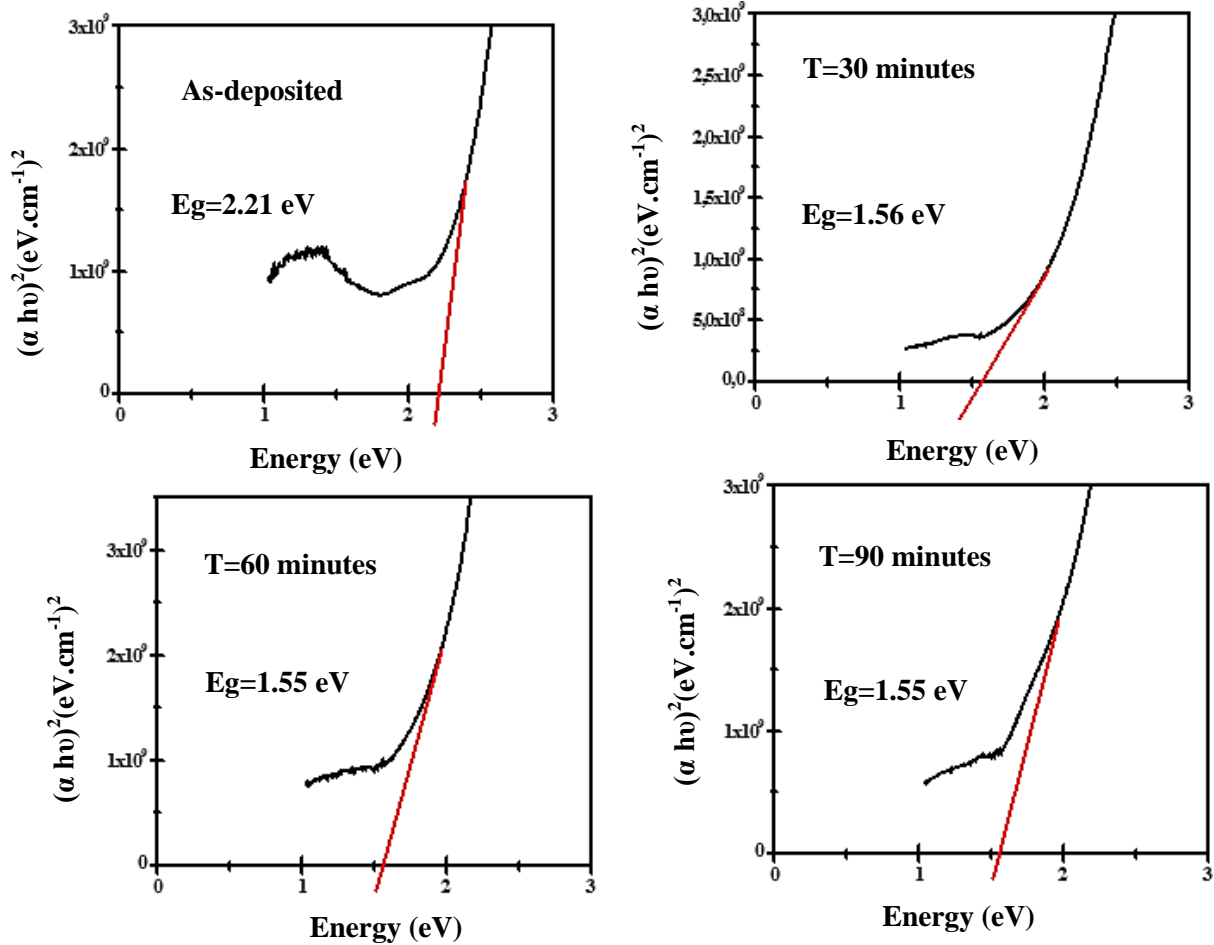


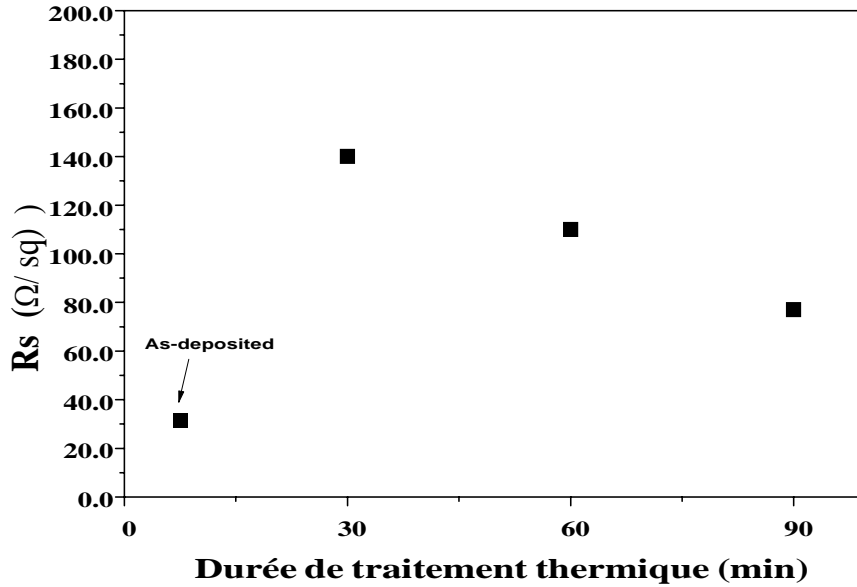
Figure III.6 Evolution de l'énergie de Gap selon différents temps de recuit.

### III.5 Caractérisation électrique

Les propriétés électriques ont été obtenues par la méthode des quatre points, les mesures de la résistance carrée  $R_s$  ( $\Omega/\square$ ) ont été déterminées expérimentalement et sont classées dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.2 valeurs de résistances carrées pour différents temps de recuit en ( $\Omega/\square$ )

	$R_{s1}$	$R_{s2}$	$R_{s3}$	$R_s$ moy
Sans recuit	29	28	28	28.66
30 min	138	154	130	140.66
60 min	94	110	116	106.66
90 min	97	65	67	66.33



**Figure III.7** Evolution de la valeur moyenne de résistance carrée avec la durée de traitement

Dans la figure III.7, nous observons clairement une valeur moyenne de résistance carrée de l'échantillon sans recuit relativement faible par rapport à celle des échantillons recuits. Nous remarquons aussi que la valeur moyenne des résistances carrées des échantillons recuits à la même température mais à 30, 60 et 90 min s'accroît.

Nous remarquons aussi soit un changement non linéaire, soit un écart inexplicable des valeurs de R carré et ce en raison du dépôt par spray pyrolyse et des conditions expérimentales d'élaboration qui ont conduit à des films de surfaces non uniformes.

### III.5.1 Calcul de l'uniformité

L'uniformité d'un matériau est la répartition en taille des éléments qui le constituent, elle se calcul par la loi suivante :

$$\text{Unif} = \left( \frac{R_{\max} - R_{\min}}{2R_{\text{moy}}} \right) \times 100 \quad (\text{III.7})$$

Après calcul, nous avons trouvé des valeurs d'uniformité des échantillons sans recuit, recuit pendant 30 minutes, 60 minutes et 90 minutes de valeurs respectives de 1.74 %, 8.53 %, 10.31 % et 24.12 %

Nous remarquons que plus le temps de recuit augmente plus l'échantillon augmente en uniformité, mais ces valeurs ne sont pas assez convaincantes pour dire que nos films ont une bonne uniformité, les deux facteurs responsables de ceci sont premièrement la technique de dépôt par pulvérisation qui n'est pas forcément toujours très précise et deuxièmement la température de recuit qui n'est pas la température optimale de recuit pour l'élaboration du CZTS.

### III.5.2 Calcul de la résistivité

La résistivité électrique est la capacité du matériau à s'opposer au déplacement des charges électriques libres (porteurs de charges), celle des semi-conducteurs oscille entre  $10^{-3}$  et  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ .

Elle se calcule par la loi suivante :

$$\rho = 4.53 * t * \frac{V}{I} \quad (\text{III.8})$$

Après calcul nous avons trouvé les valeurs respectives des résistivités électriques des échantillons sans recuit, recuit pendant 30 minutes, 60 minutes et 90 minutes égales à  $1.986 \cdot 10^{-2}$ ,  $9.749 \cdot 10^{-2}$ ,  $7.39210^{-2}$  et  $4.59710^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ . Les résultats obtenus attestent que notre matériau rentre dans la catégorie des semi-conducteurs, et est donc idéal aux applications photovoltaïques.

### III.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la couche CZTS élaborée par la technique pulvérisation ultrasonique, a fin de synthétiser un film mince aux bonnes propriétés physiques.

Le but de ce travail est d'étudier l'effet du temps de recuit pour quatre échantillons et distinguer qui d'entre eux donne les meilleures propriétés morphologique, structurale, optique et électrique.

D'après les résultats de caractérisation, nous avons trouvé que les couches CZTS recuit à  $t=90$  min présentent de meilleures propriétés physiques avec une faible présence de phases secondaire.

### Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet du temps de recuit sur les propriétés morphologiques, structurales, optiques et électriques des couches minces  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS)

L'élaboration de ces couches a été réalisée en deux étapes : La première consiste à pulvériser une solution contenant des précurseurs de CZTS sur un substrat chauffé à  $T=320^\circ\text{C}$  par la technique spray pyrolyse ultrasonique.

La deuxième étape consiste à recuit les échantillons dans un four tubulaire avec sulfuration pendant 30 min, 60 min et 90 min, ensuite ces couches ont été caractérisées par différentes méthodes : *la diffraction de rayons X* (DRX) pour contrôler la cristallinité obtenue, *la microscopie électronique à balayage* (MEB) pour l'observation de la morphologie des films CZTS, et *la spectroscopie UV-visible* pour l'étude des propriétés optiques, nous avons étudié les propriétés électriques à l'aide de méthode *de quatre pointe* pour déterminer la résistivité électrique des films élaborés.

La caractérisation par diffraction aux rayons X a montré que les spectres du film CZTS ont indiqué l'amélioration de la qualité cristalline des films CZTS après le recuit (30min – 90min). Tous les films recuits sont cristallisés dans une structure kesterite, avec une orientation préférentielle le long du plan (112).

Les résultats obtenus à partir de la caractérisation par diffraction des rayons X sur les films déposés ont montré la formation du matériau Kesterite CZTS désiré avec ses diverses phases cristallines d'orientations suivant les directions (112), (200), (220) et (312) ou (112) est la préférentielle. En général, la formation de ce matériau coexiste avec une phase secondaire de sulfure de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Aucune trace de phases secondaires de sulfures de zinc ou d'étain n'est trouvée. L'augmentation du temps de recuit jusqu'à 90 min, est accompagnée par une augmentation de l'intensité du pic de diffraction (112) et une diminution d'intensité de phases  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Ceci indique que le temps de recuit améliore la cristallinité des films CZTS et que le film CZTS de haute pureté a été obtenu avec un recuit pendant 90 min. Le film non recuit présente une faible taille cristallite, après le recuit (30 min) la taille cristallite s'élargit de 13 à 30 nm, cette augmentation se traduit par l'amélioration de la structure cristalline des films.

Une bonne corrélation entre les résultats obtenus par le microscope électronique à balayage (MEB) et la diffraction aux rayons X a été observée et a permis de mettre en évidence la bonne qualité des couches minces préparées à  $t=90$  min.

## Conclusion générale

Les mesures des propriétés optiques par la spectroscopie UV-VIS-NIR montrant que les couches minces de CZTS sont opaques avec des valeurs de transmittance optique faible d'ordre [2%-6%] dans le domaine visible, qui est le caractère d'une couche absorbante. La bande interdite optique diminue avant et après le processus de recuit de 2.2 eV à 1.55 eV, ce qui se traduit par l'amélioration de la taille des grains du film CZTS et la diminution des phases secondaires  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Lors de l'analyse électrique nous remarquons que la valeur de la résistivité diminue pour rentrer dans l'intervalle des valeurs du CZTS et des semi-conducteurs trouvées dans la littérature.

L'étude comparative de notre résultat avec l'autre travaux antérieurs, nous amène à conclure que les couches CZTS obtenues 90nm possèdent de meilleures propriétés morphologiques, optiques, structurales et électriques. De plus la température  $T=500^\circ\text{C}$  ne semble pas être un seuil des températures optimales qui permettent d'obtenir des films de bonne qualité (des gros grains et de faible présence des phases secondaires)

### Comme perspectives à ce travail :

Des études plus approfondies dans le futur sur les mesures d'observation de la surface par AFM et d'étudier la structure par Raman doivent être effectuées sur des nanostructures du CZTS.

Une autre perspective intéressante consiste à étudier l'effet de la température de recuit du CZTS dans la plage [ $550^\circ\text{C}$  à  $600^\circ\text{C}$ ] en utilisant des substrats à haute résistivité ainsi qu'à étudier l'effet d'immersion des films CZTS dans une solution de NaCl pour améliorer la taille des grains.

Une étude comparative du temps nécessaire à l'élaboration du CZTS et le silicium ainsi que la rentabilité de ce processus, de même qu'une étude comparative de leurs propriétés optiques et électriques respectives pourrait être une autre perspective à considérer.



## Références bibliographiques

- [1] **Foncrose, Vincent**. Nanocristaux films et cellules photovoltaïques de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  par impression d'encre. L'université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier). Toulouse : s.n., 2015.
- [2] **Belalem, abdeldjabar, sandali, walid**. Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ , Ourgla : s.n., 2017.
- [3] **Laghoug, Ahlam, Bencheikh, Halima**. Etude et simulation d'une cellule solaire à base des éléments chalcogènes. Msila : s.n., 2019.
- [4] **Adnan jouni, ALmee**. Le photovoltaïque, meetMED training on EE and RES in building, Februry 2020, Tunisia.
- [5] <http://www.solar-kit.com/Panneau-solaire-polycristallin-ou-monocristallin>.
- [6] **Anne Labouret, Michel villoz**. Energie solaire photovoltaïque, 2<sup>ème</sup> édition.
- [7] **Z.Oulad Elhmaidi**, Élaboration de couches minces de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  par ablation laser pulsée et leur intégration en cellules solaires à haut rendement de photoconversion, université de Québec, Août 2020.
- [8] **Karthikeven, Vijayan, S.P. Vijayachamundeeswarib, Kalainathan Sivaperumanc, Nazmul Ahsan d, Thirumalaisamy Logu, Yoshitaka Okada**, A review on advancement challenges and prospective of copper and non-copper based thin-film solar cells using facile spray pyrolysis technique. 2022, solarenergy 234.
- [9] **J. Emsley**, Nature's building Blocs 'An A-Z guide to The Elements', Oxford University. Press, édition 2011, p.289.
- [10] **H. Katagiri**, Survey of Development of CZTS-based Thin Film Solar Cells, Nagaoka National College of Technology 888 Nishikatakai, Nagaoka, 940-8532 Japan, 3rd International Conference on Photonics 2012, Penang, 1-3 October 2012.
- [11] **Hanae Touraa, Yousaf Hameed Khattaka, Faisal Baiga, Bernabe Mari Soucasea, Mohamed Ebn Touhamib, Bouchaib Hartiti** Effect of complexing agent on the morphology and annealing temperature of CZTS kesterite thin films by electrochemical deposition, Current

Applied Physics , 2019.

[12] **Mukesh Kumar, Ashish Dubey, Nirmal Adhikari, Swaminathan Venkatesan and Qiquan.**strategy review of secondary phases,defect and defect-complexes in kesterite CZTS-Se solar cells.2015,Energy and Environmental sciences.

[13] **S. Kermadi, S. Sali, L. Zougar, M. Boumaour, R. Gunder, S. Schorrb, V. Izquierdo-Rocac,A. Pérez-Rodríguez,** An in-depth investigation on the grain growth and the formation of secondary phases of ultrasonic-sprayed  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  based thin films assisted by Na crystallization catalyst, *Solar Energy* 176 (2018) 277–286.

[14] **T. Unold and CA Kaufmann** . Chalcopyrite Thin-Film Materials and Solar Cells, in comprehensive renewelable energy ; Elsevier, Volume 1 (2012) 399 - 422.

[15] **A.BENMIR,**Simulation d'une cellule solaire photovoltaïque en couche mince à hétérojonction CdS/CIGS et CdS/CZTS, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA 2017.

[16] **A.SAGNA,** Etude et élaboration par Close-Spaced Vapor Transport(CSVT), d'absorbeurs  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  en couches minces polycristallines destinés à la réalisation de photopiles à faible coût, UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA & UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR2016.

[17] **C.Roger,** Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques, L'université De Grenoble2013,pp 31-51.

[18] **S.schor,** The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 1482–1488

[19] **M. P. Suryawanshi, G. L. Agawane, S. M. Bhosale, S. W. Shin, P. S. Patil, J. H. Kim and A.V. Moholkar,** CZTS based thin film solar cells: a status review, Article *in* *Materials Technology* · March 2013.

[20] **I.D. Olekseyuk, I.V. Dudchak, L.V. Piskach,** Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{SnS}_2$  system, *Journal of Alloys and Compounds* 368 (2004) 135–143

[21] **L, CHOUBRAC.** Cristallochimie de composés dérivés de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  pour des applications photovoltaïques. ÉCOLE DOCTORALE MOLECULES, MATIERES ET MATERIAUX EN PAYS DE LA LOIRE. 2014.

[22] **Arvind Chavda, Biren Patel, Priyanka Marathey, Indrajit Mukhopadhyay, Abhijit Ray.**Articulating effect of low copper content on structure and optoelectronic properties of spray deposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films – From experiment and first-principles investigations, Materials Science and Engineering B 263 (2021) 114912.

[23] **Kieu Loan Phan Thi, Dao Anh Tuan,Nguyen Huu Ke, Thi Quynh Anh Le,Le Vu Tuan Hung,** Effect of thickness and sulfur-free annealing atmosphere on the structural, optical and electrical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by dip-coating technique, J Sol-Gel Sci Technol (2017) 83:324–331.

[24] **Rajesh, G., Muthukumarasamy, N., Subramaniam, E. P., Agilan, S., & Velauthapillai, D..** Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by dip-coating method without sulphurization. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 66(2013), 288–292.

[25] **Sebnem Yazici , Mehmet Ali Olgar , Fatime Gulsah Akca , Ayten Cantas , Metin Kurt , Gulnur Aygun a,Enver Tarhan a, Ekrem Yanmaz b, Lutfi Ozyuzer,** Growth of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorber layer on flexible metallic substrates for thin film solar cell applications, doi.org/10.1016/j.tsf.2015.06.028 .

[26] **Ouarda, DARANFED.** Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires encouches minces à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . UNIVERSITÉ MENTOURI DE CONSTANTINE 1. constantine : s.n., 2013.

[27] **S. Mahjoubi,N. Bitri, H. Bouzouita, M. Abaab, I. Ly,**Effect of the annealing and the spraying time on the properties of CZTS thin films prepared by the “Spray sandwich” technique, Appl. Phys. A (2017) 123:452.

[28] **Samia Chamekh, Naoufel Khemiri, Mounir Kanzari.** Effect of annealing under different atmospheres of CZTS thin films as absorber layer for solar cell application ,Springer Nature Switzerland AG 2020.

[29] **T. Özdal · T. Chtouki · H. Kavak · V. Figa · D. Guichaoua · H. Erguig· J. Mysliwiec · B. Sahraoui,** Effect of Annealing Temperature on Morphology and Optoelectronics Properties of

Spin- Coated CZTS Thin Films, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials (2021) 31:89–99.

[30] **WENMEI FENG, JUNFENG HAN, JUN GE, XIANGLIN PENG, YUNONG LIU, YU JIAN, LIN YUAN, XIAOLU XIONG, LIMEI CHA, and CHENG LIAO** , Influence of Annealing Temperature on CZTS Thin Film Surface Properties, ELECTRONIC MATERIALS Vol. 46, No. 1, 2017.

[31] **Hanae Touraa, Yousaf Hameed Khattaka , Faisal Baiga , Bernabe Mari Soucarea , Mohamed Ebn Touhamib , Bouchaib Hartiti** Effect of complexing agent on the morphology and annealing temperature of CZTS kesterite thin films by electrochemical deposition, Current Applied Physics , 2019.

[32] **Altowairqi, Y. Alsubaie, A. Stroh, K.P. Perez-Marin, I.G. Bowen, L. Szablewski, M. and Halliday, D.P.** The effect of annealing conditions: temperature, time, ramping rate and atmosphere on nanocrystal Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin film solar cell properties , ScienceDirect, 2019.

[33] **J.C. González , P.A. Fernandes , G.M. Ribeiro , A. Abelenda , E.R. Viana, P.M.P. Salomé,A.F. da Cunha,** Influence of the sulphurization time on the morphological, chemical, structural and electrical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> polycrystalline thin films, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2014.

[34] **Kusum Sharma , Shilpa Patial , Pardeep Singh , Aftab Aslam Parwaz Khan b,c, Vipin Saini, Ashok Kumar Nadda , Chaudhery Mustansar Hussain , Van-Huy Nguyen , Chinh Chien Nguyen , Thi Bach Hac Nguyen , Soo Young Kim , Quyet Van Le k, Pankaj Raizada** ,Strategies and perspectives of tailored SnS<sub>2</sub> photocatalyst for solar driven energy applications, Solar Energy 231 (2022) 546–565.

[35] **M. Covei, C. Bogatu, D. Perniu, S. Cisse, A. Duta,** Comparative study of the electrical properties of CZTS-TiO<sub>2</sub> and CZTS-ZnO heterojunctions for PV applications, R&D Centre: Renewable Energy Systems and Recycling, Transilvania University of Brasov, Romania,2018

[36] **Ju-Guang Hu a, Tong Wu a, Muhammad Ishaq a, Umar Farooq a, Shuo Chen a, Zhuang- Hao Zheng a, Zheng-Hua Su a, Xiao-Dong Lin a, Ping Fan a, Hong-Li Ma b, Xiang-Hua Zhang b, Guang-Xing Liang a,** Pulsed laser deposited and sulfurized Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film for efficient solar cell, Solar Energy Materials & Solar Cells 233 (2021) 111383.ablation laser.

- [37] **Steven P. Harvey, Craig Perkins, Matthew Young**, Helio Moutinhol, Samuel Wilson, and Glenn Teeter, Heteroepitaxial Growth of CZTS, 978-1-4799-4398-2/14©2014 IEEE. épitaxie
- [38] **P. Fan, Z. Xie, G. Liang, M. Ishaq, S. Chen, Z. Zheng, C. Yan, J. Huang, X. Hao, Y. Zhang, Z. Su**, High-efficiency ultra-thin Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells by double-pressure sputtering with spark plasma sintered quaternary target, J. Energy Chem. 61 (2021) 186–194. Pulvérisation cathodique
- [39] **Xin. Zhang, Xuezhao. Shi, Weichun. Ye, Chuanli. Ma, Chunming. Wang**, Electrochemical deposition of quaternary Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films as potential solar cell material, Appl Phys A (2009) 94: 381–386. Epitaxie a couche atomique
- [40] **Karthik Ramasamy, Mohammad A. Malik and Paul O'Brien**, The chemical vapor deposition of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films, First published on 7th April 2011.
- [41] **Kiran Diwate, Kakasaheb Mohiteb, Manish Shinde, Sachin Rondiya, Amit Pawbake, Abhijit Dated, Habib Pathane, Sandesh Jadhare**, Synthesis and characterization of chemical spray pyrolysed CZTS thin films for solar cell applications, Energy Procedia 110 (2017) 180 – 187. spray pyrolyse
- [42] **H. Abdelkader**. Etude de dépôt de couche mince de ZnO élaborées par spray ultrasonique. université mentouri Constantine. Constantine : s.n., 2007.
- [43] **Asma, Bedia**. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANOSTRUCTURES D'OXYDE DE ZINC (ZnO) POUR DES. UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCCEN. tlemccen : s.n., 2015.
- [44] **O, GRIDI**. Caractérisation opto-mécanique du verre traité par des méthodes thermo-chimiques. université FERHAT ABBAS. 2021.
- [45] **L, Barghiche**. Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc obtenues par pulvérisation. université mentouri constantine. constantine : s.n., 2006.
- [46] **A, Abassa et I, Meziani**. Elaboration et caractérisation optique et électrique de couches minces d'oxydes métalliques. 2017.
- [47] **I, Deghrar**. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE FILMS MINCES DE CZTS ÉLABORÉS PAR SPRAY PYROLYSE. université saad dahleb blida . blida : s.n., 2017.
- [48] **ZEBBAR, Souhila**, contribution à l'étude du rôle amplificateur du gaz dans un MEB environnemental, université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes, 2018 .

- [49] **S, Tutashkonko.** Élaboration du Ge mésoporeux et étude de ses propriétés physico-chimiques en vue d'applications photovoltaïques. 2013.
- [50] **Lorella MASCI,** Cristallochimie du fer dans les chlorites métamorphiques : approche analytique multiéchelle, expérimentale, et implications pétrologiques , Ecole doctorale : Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement, 2019.
- [51] **P. Fan, Z. Xie, G. Liang, M. Ishaq, S. Chen, Z. Zheng, C. Yan, J. Huang, X. Hao, Y. Zhang, Z. Su,** High-efficiency ultra-thin Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells by double-pressure sputtering with spark plasma sintered quaternary target, *J. Energy Chem.* 61 (2021) 186–194. Pulvérisation cathodique
- [52] **S, Charles, Williams et Orvillia.** A short course for Engineers and Scientists, John Wiley et sons. 1972.
- [53] **J, Tauc.** Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials research bulletin.* 1968.
- [54] **S, LAZHARI et H, Sebaa.** effet de dopage sur la résistivité électrique des couches minces semi- conductrices. université mohamed khider Biskra . biskra : s.n., 2020.
- [55] **A, VAPAILLE et R, CASATAGNE.** dispositifs et circuits intégrés semi-conducteurs.
- [56] **Ahmad, BOUAZZI.** caractérisation des semi-conducteurs. 2013.
- [57] **G.D, Gilliland.** Photoluminescence spectroscopy of crystalline semi-conductors, *Material Science and Engineering R : Reports,* Elsevier Science. 1997.
- [58] **Ali E. Rakhshani,** Sn-rich CZTS films spin-coated from methanol-based sol-gel solution: annealing effect on microstructure and optoelectronic, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (2020) 94:270–278.
- [59] **Jie Guo . Shuaihui Sun . Ruiting Hao . Licun Sun . Lu Wang . Bin Liu ,** Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Solar Cells by Sputtering Three Sulfide Targets at Different Sulfurization Annealing Temperatures , *Journal of Electronic Materials* (2021) 50:5209–5216.
- [60] **Akanksha Paraye , Arpita Shukla, R. Manivannan and S. Noyel Victoria ,** Single-Step Electrodeposition of CZTS Thin Film for Solar cell applications : effect of Annealing Time, *springer nature Singapore Pte Ltd.* 2020.

[61] **R.TALA-Ighil, D.Haouanoh, M.Toubane, F.Bensouici, A.Priyajih samantilleke, A.slimani**, Structural, optical, properties of CZTS layers deposited by spray pyrolysis technic ,31 st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition.