

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :
Série :

MEMOIRE
PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE
SPECIALITE: Energie Renouvelable

THEME

*Elaboration et caractérisation de couche absorbante
des cellules solaires en couches minces à base de
 Cu_2ZnSnS_4*

Par

Fassi Ramzi

SOUTENU LE: 26/06/2012

Devant le jury:

Président: N. BELLEL Prof Université Mentouri-Constantine

Rapporteur: N. ATTAF Prof Université Mentouri-Constantine

Examineurs: K. MIROUH Prof Université Mentouri-Constantine

M.S. AIDA Prof Université Mentouri-Constantine



*{Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux (1)
Louange à Allah, Seigneur de l'univers (2). Le Tout Miséricordieux,
Le très Miséricordieux (3), Maître du Jour de la rétribution (4).
C'est Toi [Seul] que nous adorons, et c'est Toi [Seul] dont nous
Implorons secours (5). Guide-nous dans le droit chemin (6),
Le chemin de ceux que Tu as comblés de faveurs,
Non pas de ceux qui ont encouru Ta colère,
Ni des égarés (7).}*

Avant propos

Ce fut pour moi une grande chance que de pouvoir préparer cette thèse au laboratoire des couches minces et interfaces à l'université Mentouri-Constantine.

*Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur **N.ATTAF**, professeur à l'Université Mentouri de Constantine, qui a encadré ce mémoire, m'a accompagné au quotidien dans la préparation de ce travail avec la plus grande assiduité ainsi qu'avec des qualités humaines remarquables, et dont la présence au quotidien fut un atout majeur pour la réalisation de ce travail, tant d'un point de vue scientifique que moral. Je le remercie également de m'avoir soutenu tout au long de ce travail et consacrer le temps nécessaire aux discussions et à la construction du manuscrit final. Qu'il soit assuré de toute ma sympathie et de ma reconnaissance de tous les beaux moments passés ensemble.*

*J'adresse mes sincères remerciements à monsieur **N. BELLEL**, Maître de conférence à l'Université de Mentouri-Constantine de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Je tiens également à exprimer ma plus profonde gratitude à l'égard de Monsieur **M.S.AIDA**, professeur à l'Université Monteuri de Constantine, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pour effectuer mon travail. Je le remercie de m'avoir permis d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions (dans tous les sens du terme !), et de m'avoir permis de découvrir le monde de la recherche scientifique et le milieu des couches minces.*

*Je remercie messieurs, **K. MIROUH**, professeur à l'université de Mentouri-Constantine, de m'avoir fait l'honneur accepté d'examiner mon travail.*

*Je remercie aussi mes amis avec qui j'ai partagé tant de moments de vie, heureux ou difficiles, et qui m'ont aidé à traverser certaines épreuves au cours de cette période, je pense en particulier à **SANA** et **FAYSSAL** et aux amis et amies du labo : **Oumar, Assia, Amar, Kader, Laabidi, Warda, Hassiba, Lilia, Fatima, Badis, yassin, ...***

DEDICACES

*Je dédie ce travail en signe de respect
A mes très chers parents
pour le soutien, l'amour, la patience, l'écoute, et la bonne humeur*

*A ma femme **Ben Ahmed Amina** qui a été toujours là pour
me donner les conseils et pour m'encourager le long de ces
années avec tout son amour*

*A Nahima, Briza, Sousou, Maria, Zineb
A mes sœurs Nassira, Mériém, Khaoula
A mes frères Mounir, Amar, Mousa
A la famille Ben Ahmed et Namouchi*

*A la personne la plus compréhensive dans le monde et qui
m'as accompagné au cours de ces années d'études avec
patience admirable Nahima Namouchi*

*Aux membres du laboratoire LCM1 qui m'ont apportés leur
soutien et avec qui j'ai partagé des bons moments surtout
Sana.*

Ramzi



« we not only want to know how nature is (and how her transaction are carried through), but we also want to reach, if possible, a goal which may seem utopian and presumptuous, namely, to know why nature is such and not otherwise . »

Albert Einstein

Table des matières

Table des matières

Introduction générale	1
<u>Chapitre I</u> : Etude bibliographique sur les films minces de CZTS et les techniques de dépôt.	
I.1. INTRODUCTION	3
I.1.1. Le soleil	3
I.1.1.a. Caractéristiques générales	3
I.1.1.b. Son énergie	3
I.1.2. Le Grand Sahara Algérien (GSA)	4
I.1.3. L'énergie solaire photovoltaïque	4
I.1.3.a. Les avantages et les inconvénients de l'énergie solaire photovoltaïque	7
I.1.4. Marché mondial du photovoltaïque	8
I.1.5. Technologie de cellules photovoltaïques	9
I.1.5.a. Silicium monocristallin	10
I.1.5.b. Silicium polycristallin	10
I.1.5.c. Cellule à base de couches minces	11
I.1.5.c.1. CdTe/CdS	11
I.1.5.c.2. Cu(In)Se ₂ /Cu ₂ ZnSnS ₄	12
I.1.5.c.2.a. Avantages de CZTS	13

I.1.6. Cellules Photovoltaïques A Base Des Composes $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$	13
I.1.6.1. Généralités	13
I.1.6.2. Différents composants de la cellule	14
I.2. Méthodes de déposition de couches minces	16
I.2.a. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	17
I.2.a.1. Pulvérisation cathodique (Sputtering)	17
I.2.a.2. Evaporation thermique	17
I.2.a.3. Ablation laser	18
I.2.a.4. Implantation d'ions	19
I.2.b. Dépôts chimique en phase liquide	19
I.2.b.1. Spray pyrolytique par ultrason	19
I.2.b.1.1. Principe général du procédé spray	21
I.2.b.1.2. Solutions de départ (source)	22
I.2.b.1.3. Génération des gouttelettes (transport)	22
I.2.b.1.4. Réaction chimique sur le substrat (dépôt)	22
I.2.b1.5. Principe du procédé Spray pyrolytique par ultrason	23
I.2.c. Méthodes de préparation de films minces de $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$	23
I.2.c.1. Les approches à base de vide	23
I.2.c.1.1. Techniques d'évaporation sous vide	24
I.2.c.1.2. Pulvérisation cathodique (sputtering)	25
I.2.c.1.3. Sélénisation ou sulfuration	25

I.2.c.2. Les approches non-vides	25
I.2.c.2.1. Electrodeposition	26
I.2.c.2.2. Pulvérisation par pyrolyse	26
I.2.d. Choix de la technique de dépôt suivant les propriétés de film	27
I.3. Les couches minces CZTS	28
I.3.a. Les propriétés des CZTS	30
I.3.a.1. Propriétés cristallographiques	30
I.3.a.1.1. Structure cristalline des composés $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$	32
I.3.a.2. Les propriétés optiques	40
I.3.a.3. propriétés électriques	42

Chapitre II: *Elaboration et caractérisation des films de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)*

II.A. Elaboration des couches minces de TCO par spray pyrolytique	44
II.A.1. Choix de la technique de dépôt	44
II.A.2. Montage expérimental utilisé	44
II.A.2.a. Rôle des éléments du montage dans le processus de déposition	45
II.A.2.b. Paramètres modulables de déposition	46
II.A.3. Préparation des substrats	46
II.A.3.a. Choix du substrat de dépôt	46
II.A.4. Préparation des solutions (précurseur)	47
II.A.5. Déposition des couches CZTS	48
II.B. Méthodes de caractérisation des films CZTS	48

II.B.1. Introduction	48
II.B.2. Mesure de l'épaisseur	49
II.B.2.a. Ellipsométrie	49
II.B.3. Caractérisation structurelle	50
II.B.3.a. Diffraction des rayons X	50
II.B.3.b. Détermination des propriétés structurelles	53
II.B.3.b.1. Détermination de la taille des cristallites	53
II.B.3.b.2. Détermination des contraintes	53
II.B.4. Caractérisation optique	54
II.B.4.a. Spectroscopie UV-visible	54
II.B.4.b. Mesure des propriétés optiques	55
II.B.4.b.1. Détermination du coefficient d'absorption	55
II.B.4.b.2. Energie d'Urbach	56
II.B.4.b.3. Détermination de la largeur de la bande interdite	56
II.B.4.b.4. Détermination de l'énergie d'Urbach	57
II.B.5. Caractérisation électriques	58
II.B.5.a. Technique des deux pointes	58
II.B.5.b. Détermination des caractéristiques électriques	59
II.B.5.b.1. Mesure de la résistivité électrique	59
<hr/> Chapitre III: Résultats et Discussions <hr/>	
III. Elaboration des couches CZTS par spray pyrolytique	61

III.1. Solutions chimiques des précurseurs	61
III.1.a. Chlorure de Zinc comme source	61
III.1.b. Acétate de Zinc comme source	62
III.2. Caractérisation structurale des couches CZTS par DRX	62
III.2.1. Cas de chlorure de zinc	63
III.2.1.a. Couches CZTS élaborées pendant 45 mn	63
III.2.1.b. Couches CZTS élaborées pendant 75 mn	64
III.2.2. Cas de l'acétate de zinc	65
III.2.2.a. Couches CZTS élaborées pendant 45 mn	65
III.2.2.b. Couches CZTS élaborées pendant 75 mn	66
III.2.3. Détermination de la taille des cristallites	68
III.2.3.a. Cas de chlorure de zinc	69
III.2.3.b. Cas de l'acétate de zinc	70
III.2.4. Composition des films	71
III.2.5. Morphologie de films	72
III.2.5.a. Cas de Chlorure de zinc	73
III.2.5.b. Cas de l'acétate de zinc	73
III.3. Propriétés optiques	74
III.3.1. Transmittance	74
III.3.2. Indice de réfraction	77
III.3.3. gap optique	77

III.3.3. Désordre (Energie d'Urbach)	79
III.4. Propriétés électriques	81
III.4.a. Conductivité électrique	81
Conclusion générale	83
Annexe	i

Introduction générale

Introduction générale

La forte croissance de la demande énergétique ainsi que l'appauvrissement des ressources fossiles de la planète au fil des temps conduisent à un fort développement des énergies renouvelables. La production d'électricité solaire connaît à ce titre une croissance exponentielle depuis les dernières décennies. Cette croissance est due à la diminution du prix du kWh qui passe par une augmentation du rendement de conversion et une réduction des coûts de fabrication. Pour cela, les technologies basées sur le dépôt de couches minces représentent un challenge technologique dans lequel de nombreux chercheurs investissent massivement dans la maîtrise de cette technologie. Cependant, les technologies des couches minces actuellement émergentes sur le marché souffrent, en partie, de l'utilisation de matériaux rares et coûteux tels que l'Indium et le Gallium (technologie CIGS), le Tellure de Cadmium (technologie CdTe) limitant à terme leurs déploiements tant en terme de volume que de durée. C'est pourquoi de nombreux travaux de part le monde ont récemment démarré sur le développement de couches minces photovoltaïques à partir d'éléments abondants et non toxiques. On observe qu'un intérêt particulier est donné à $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) qui semble être un matériau extrêmement prometteur dans la fabrication et l'amélioration de la couche absorbante des cellules solaires. L'obtention récemment d'un rendement de 9,66 % d'une cellule obtenue à partir d'une encre par une équipe d'IBM fait de ce matériau un des plus prometteurs pour le futur des couches minces photovoltaïques. Cependant, bien que ce matériau ait été découvert il y a plus de trente ans pour ces propriétés photovoltaïques, le champ de recherche et d'investigation approfondi sur ce matériau prometteur reste relativement vierge. Celui-ci est considéré en tant que matériau du futur pour les couches minces PV. Ses propriétés intrinsèques ainsi que l'influence de la cristallinité et de ses propriétés physicochimiques sur les performances photovoltaïques sont encore mal connues. Dans ce contexte fortement compétitif et stimulant que porte notre travail sur l'élaboration de ce matériau CZTS par une procédure simple et non coûteuse suivi par l'étude de ses diverses propriétés physiques fondamentales.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres, une introduction et une conclusion:

Le premier chapitre est organisé en trois parties :

La première partie est une revue bibliographique sur la technologie des cellules Photovoltaïques dans laquelle nous montrons les avantages et les inconvénients de l'énergie solaire photovoltaïque et les différentes cellules à base des composés semi-conducteurs. La seconde partie est consacrée à la description des techniques expérimentales les plus sollicitées pour l'élaboration des couches minces en général et le CZTS en particulier. La dernière partie de ce chapitre est focalisée, avec plus de détail, sur l'élaboration du CZTS par la technique d'un spray pyrolytique à ultrason. On termine ce chapitre par une description assez riche des propriétés structurale, optique et électrique du matériau CZTS.

Dans le deuxième chapitre, nous allons décrire en détail la procédure expérimentale qui suivie pour la préparation des couches minces de CZTS ainsi que les conditions expérimentales de préparation des échantillons adoptées. Puis nous présentons les principes des techniques des caractérisations utilisées le long de ce travail à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la spectrophotométrie UV-Visible et la deux pointe, ainsi que les modèles théoriques utilisés pour l'exploitation des résultats obtenus.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux, leurs interprétations et leurs discussions.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de travail.

Enfin, de cette étude, il en résulte un résumé récapitulatif qui met en exergue les résultats importants obtenus dans ce travail.

Chapitre I

*Etude bibliographique sur les
films minces de CZTS et les
techniques de dépôt.*

I.1 INTRODUCTION

I.1.1 Le soleil

I.1.1.a Caractéristiques générales

Le Soleil est une « petite » étoile dont le diamètre est de 1 391 000 km, placée à 150 000 000 km de nous (périhélie : 147,1 millions de km et aphélie : 152,1 millions de km). Cette distance est si grande que sa lumière nous parvient 8 minutes après avoir été émise. Sa masse est de 330 000 fois celle de la Terre ($1,99 \cdot 10^{30}$ kg ou 2 milliards de milliards de milliards de tonnes). Il représente 99,867 % de la masse totale du système solaire. Notre Soleil est donc une énorme boule de gaz composée de 70% d'hydrogène et de 28% d'hélium et les 2% restants représentent la plupart des autres atomes présents dans l'univers. Notons aussi que les étoiles sont les usines qui créent, à partir de l'hydrogène, tous les matériaux existant dans l'univers. Ainsi, plus de 60 éléments chimiques furent identifiés [1].

I.1.1.b Son énergie

C'est une gigantesque bombe thermonucléaire dont la puissance, émise sous forme de photons, représente un chiffre considérable: $3,82 \cdot 10^{26}$ Watts. C'est le résultat de la combustion thermonucléaire de 596 millions de tonnes par seconde d'hydrogène convertis en 592 millions de tonnes par seconde d'hélium. La perte, 4 millions de tonnes/seconde, se traduit sous forme de rayonnement gamma. Chaque cm^2 de sa surface émet une énergie de 6 kilowatts. Mais il n'arrive sur Terre que 5 milliardièmes ($5 \cdot 10^{-9}$) de cette puissance. Cette pile thermonucléaire fonctionne grâce à la transformation de 4 noyaux d'atomes d'hydrogène qui fusionnent pour fournir 1 noyau d'atome d'hélium avec la libération d'une énergie de 25 000 mégawatts par gramme et par seconde (équivalent à 100 milliards de bombes à hydrogène de 1 mégatonne). Cette énergie provient du centre. Le rayon du cœur est d'environ 0,2 rayon solaire. Pour chaque seconde, dans le cœur, il y a $8,9 \times 10^{37}$ protons qui sont convertis en hélium, ce qui équivaut à une énergie de 383×10^{24} Joules, soit l'équivalent de l'explosion de $9,15 \times 10^{16}$ tonnes de TNT. La pression comprime les noyaux d'hydrogène et permet ainsi la fusion [2].

La terre n'intercepte qu'environ 2 milliardièmes de l'énergie émise par le soleil. Cette quantité d'énergie équivaut à 10 000 fois la puissance totale installée par l'homme aujourd'hui [3]. A la limite de l'atmosphère terrestre, l'intensité du rayonnement est égale à la constante solaire, soit $1\,350 \text{ W/m}^2$ par ciel clair. Le rayonnement solaire global atteint à midi sur une surface de 1 m^2 a une puissance de l'ordre de 1 000 W. De l'énergie interceptée par la terre, 60 % sont réfléchis directement par l'atmosphère (figure I.1) ; 16 % contribuent à l'évaporation des océans, à l'origine du cycle de l'eau et de l'énergie hydraulique ; 11.5%

sont réfléchis à la surface de la terre (selon son coefficient d'albédo), 9.5% seulement absorbés par la masse terrestre et les masses d'air, et environ 3 % alimentent la photosynthèse (terrestre et aquatique). Une infime partie participe à la formation de réserve d'énergie fossile (0.02 %) [3].

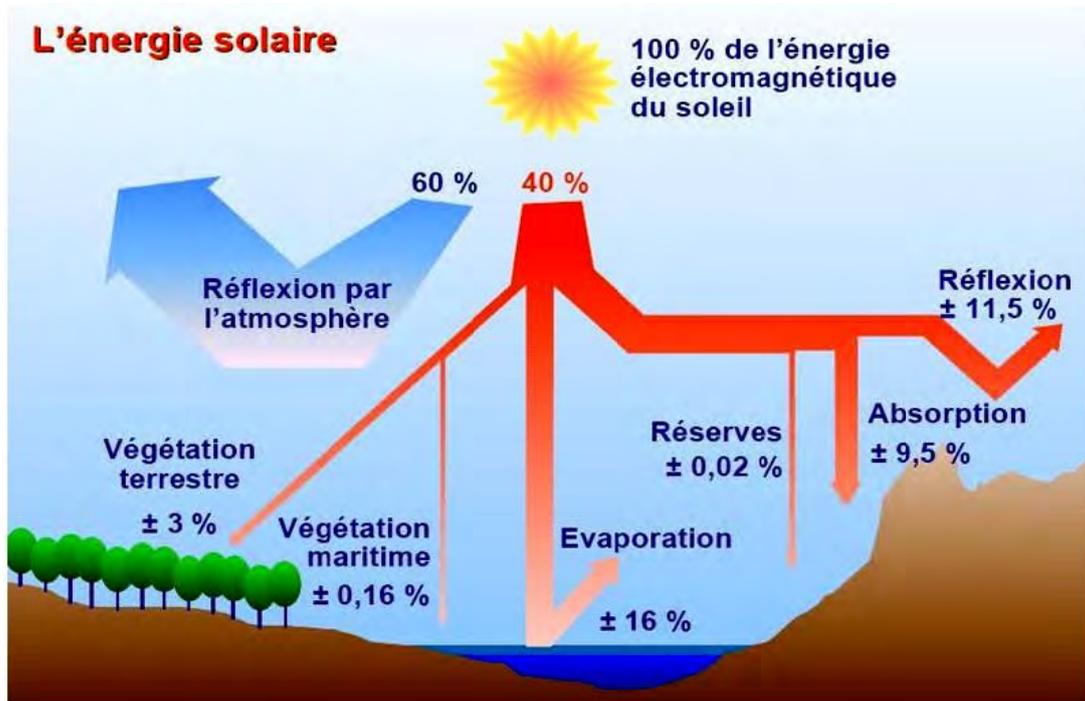


Figure I.1: Présentation de l'absorption du rayonnement solaire depuis son émission jusqu'à son arrivée à la surface de la terre [3].

I.1.2 Le Grand Sahara Algérien (GSA) [4]

Selon l'Agence spatiale Allemande, le potentiel d'énergies renouvelables est le plus important dans le bassin méditerranéen. Le territoire du GSA, les zones arides et semi-arides occupent plus de 90% de la superficie totale du pays (2 381 745 Km²). Le temps d'insolation sur presque la quasi-totalité du territoire excède 2500 heures par an et peut atteindre jusqu'à 3900 heures par an (Hautes plaines et Sahara) (tableau I.1). Le potentiel solaire Algérien c'est l'équivalent 37 milliards de m³ de gaz naturel, qui correspond à 10 grands gisements qui auraient été découverts à Hassi R'Mel. La rive sud de l'Europe se trouve aux portes d'une source d'énergie propre et illimitée pour sa demande énergétique dans le futur.

Avec ses 3 500 heures d'ensoleillement par an, l'Algérie est un des pays les plus riches en potentiel énergétique renouvelable au monde. Pour cette raison, les pouvoirs publics algériens misent sur la production d'énergies alternatives aux deux sources énergétiques actuellement

exportés, le pétrole et le gaz. Alors que le taux d'intégration des énergies renouvelables ne dépasse les 5%, un plan national de développement des énergies renouvelables a été adopté pour la période 2008-2017. Il prévoit la production de 17 000 mégawatts pour le marché local et 6 000 MW pour les besoins d'exportations. Soit 30 % du bilan énergétique national d'ici 2050. Dans ce contexte, la centrale hybride de Hassi R'mel en est un exemple en cours de réalisation. Utilisant le soleil et le gaz naturel pour produire 180 MW dans la zones gazière de Hassi R'mel, c'est un projet d'envergure en Algérie. Il est aussi le premier à l'échelle mondiale combinant turbines à gaz et énergie solaire. Trois autres centrales doivent suivre à ce projet pilote qui s'étendra sur une superficie de 152 hectares. Des miroirs paraboliques géants seront installés sur une superficie de 18 hectares ainsi que des panneaux solaires de 100 m² chacun pour générer de l'électricité. A l'heure actuelle, 300 millions d'euros ont déjà été investis dans le projet [5].

Avec une population estimée, en 2009, à 35 157 029 d'habitants, et un taux de croissance de la population évalué à 1,5%, dont plus de 70% de cette population a moins de 25 ans ; avec l'ère des nouvelles technologies de communications, la population aspire de plus en plus à une qualité de vie meilleure. La demande en énergie locale suivra la tendance globale, mais à un moindre degré, en comparaison avec les pays émergents [6].

Aires	Littoral	Hauts plateaux	Sahara
<i>Surface %</i>	4	10	86
<i>Temps d'ensoleillement (h/an)</i>	2650	3000	3500
<i>Energie reçue (Kwh/m²/an)</i>	1700	1900	2650

Tableau I.1: Potentiel solaire en Algérie [6].

I.1.3 L'énergie solaire photovoltaïque

L'énergie est le moteur de toute activité humaine et pilier de l'économie moderne. Ses sources se sont diversifiées au cours du temps afin de satisfaire les besoins de plus en plus élevés de l'industrie et des consommateurs. Les pays développés sont passés du bois au charbon, du pétrole et gaz (des hydrocarbures), à l'hydroélectricité puis au nucléaire. Cependant, les réserves de combustibles fossiles sont limitées. Les inventaires (rapport entre les réserves prouvées à ce jour et la production actuelle) sont estimés à environ 40 ans pour le pétrole, 65 ans pour le gaz et 220 ans pour le charbon [7]. Par ailleurs, l'utilisation des

combustibles fossiles est responsable des problèmes écologiques, comme les pluies acides et le réchauffement de la planète. Par rapport à notre Terre il y a 200 ans, une augmentation de 31% de concentration de CO₂ dans l'atmosphère a été observée, la température moyenne a augmenté de 0,8 °C et le niveau de l'eau des océans est élevé de 10 à 15 cm. Le protocole de Kyoto (1997) vise à réduire les émissions de gaz à effet de serre (parmi lesquels CO₂) des pays développés dans la période de 2008-2012 d'au moins 5% par rapport au niveau de 1990 [8]. Cela ralentira le rythme de l'exploitation des sources de combustibles fossiles et ouvrira la porte au développement des autres sources d'énergie, comme les énergies renouvelables.

De nombreux efforts sont déployés pour trouver des énergies propres pour remplacer des sources traditionnelles à travers le monde, qui ont eu recours au développement stable des énergies renouvelables. L'énergie éolienne, solaire thermique et photovoltaïque, géothermique, marémotrice, hydroélectrique et la biomasse. Parmi celles là, l'énergie solaire est considérée comme source primaire, elle est à l'origine de la formation des réserves d'énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel) et des flux d'énergie renouvelable (bois, vent, énergie hydraulique). La conversion de cette énergie en électricité peut être effectuée de manière directe ou indirecte (figure I.2).

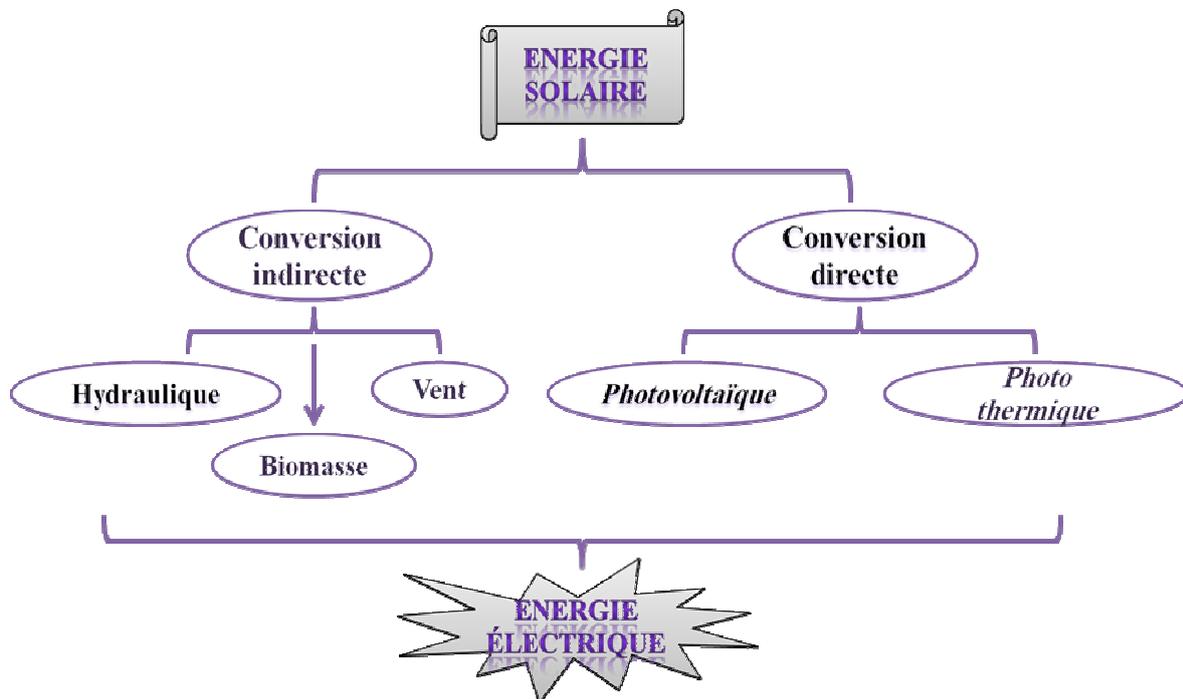


Figure I.2: Conversion de l'énergie solaire en énergie électrique [9].

Parmi ces énergies renouvelables, l'énergie solaire photovoltaïque (c'est-à-dire la génération d'électricité à partir de la lumière du soleil) est aussi très prometteuse. Cependant, à présent,

Actuellement, la capacité totale de toutes les cellules solaires qui ont été installées au monde entier est d'environ 5 Gigawatts, un chiffre très modeste par rapport à une puissance de 400 GW fournie par les réacteurs nucléaires et à plus de 1 000 GW qui vient du charbon [10]. Ces chiffres montrent que l'énergie solaire peut devenir une source majeure dans l'avenir.

I.1.3.a Les avantages et les inconvénients de l'énergie solaire photovoltaïque [11]

Nous avons regroupé les avantages et les inconvénients de cette forme d'énergie.

<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<p>* L'énergie solaire est propre, renouvelable (à la différence du gaz, du pétrole et du charbon) et soutenable, aidant à protéger notre environnement.</p> <p>* Elle ne pollue pas notre air en libérant l'anhydride carbonique, oxyde d'azote, anhydride sulfureux ou le mercure dans l'atmosphère comme beaucoup de formes traditionnelles de générations électriques.</p> <p>* l'énergie solaire ne contribue pas au coût des problèmes de rétablissement, de transport du carburant ou le stockage des déchets radioactifs.</p> <p>* Elle est gratuite et n'est pas affectée par l'offre et la demande de carburant et n'est pas donc soumise au prix toujours croissant de l'essence.</p> <p>* elle est abondante, son utilisation ne nécessite pas de pièces mobiles, ce qui la rend particulièrement appropriée aux régions isolées. C'est la raison de son utilisation sur les engins spatiaux.</p> <p>* Ensuite, le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins</p>	<p>* Le coût initial élevé, c'est l'inconvénient principal d'installer un système d'énergie solaire.</p> <p>* Elle est intermittente, ce qui exige un système de stockage performant pour son utilisation la nuit ou durant les nuages.</p> <p>* Les panneaux solaires exigent une grande surface d'installation</p> <p>* L'efficacité du système se fonde également sur l'endroit du soleil, bien que ce problème puisse être surmonté avec l'installation de certains composants.</p> <p>* Le rendement réel de conversion d'un module est faible (la limite théorique pour une cellule au silicium cristallin est de 28%).</p> <p>* Les générateurs photovoltaïques ne sont compétitifs par rapport aux générateurs Diesel que pour des faibles demandes d'énergie en région isolée.</p>

énergétiques divers. Les systèmes peuvent être dimensionnés pour des applications de puissances allant du milliwatt au Mégawatt.

* Les **coûts** de fonctionnement des panneaux sont **très faibles** vu les entretiens réduits et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé.

* Enfin, la technologie photovoltaïque présente des qualités sur le plan écologique car le produit fini est **non polluant, silencieux** et n'entraîne aucune perturbation du milieu, si ce n'est par l'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions.

I.1.4 Marché mondial du photovoltaïque

La production industrielle mondiale de modules photovoltaïque est 20 fois plus importante qu'il y a 15 ans et a certainement dépassée les 13 GW crête (1 Watt crête = 1 Watt sous le soleil de midi) en 2010 (figure I.3) et sera 21 GWc pour 2021 [12].

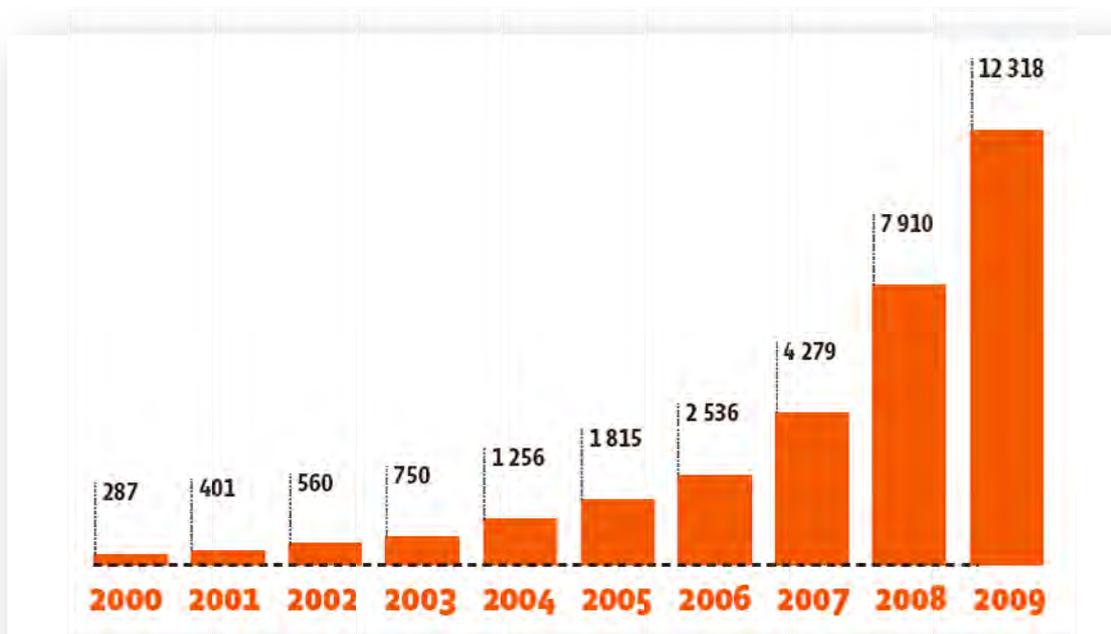


Figure I.3: Evolution de la production mondiale de cellules photovoltaïque (en MWc) [11].

I.1.5. Technologie de cellules photovoltaïques [13, 14]

La technologie de cellules photovoltaïques est principalement basée sur le choix du matériau absorbant. Ce dernier résulte de l'optimisation des facteurs suivants :

- ❖ Aptitude du matériau à être en grandes surfaces économiquement.
- ❖ Optimisation de l'absorption des photons
- ❖ Collection des porteurs de charge. Elle dépend directement de la longueur de diffusion à laquelle sont liées les recombinaisons. Il est dû à cet égard souhaitable d'avoir un matériau faiblement dopé, cependant le nombre de porteurs étant lié au dopage. Il faudra adopter pour un compromis.
- ❖ Possibilité de construire une structure collectrice efficace.
- ❖ Un matériau non toxique, de grande durée de vie et d'un cout acceptable.

Sur le plan technologique et industriel, il existe plusieurs matériaux qui peuvent entrer dans la synthèse des cellules solaires. Le semi-conducteur le plus utilisé dans la fabrication de ces cellules est le silicium (Si) sous ses diverses formes.

Le diagramme (figure I.4) présente les rendements énergétiques en laboratoire des principaux types de cellules solaires.

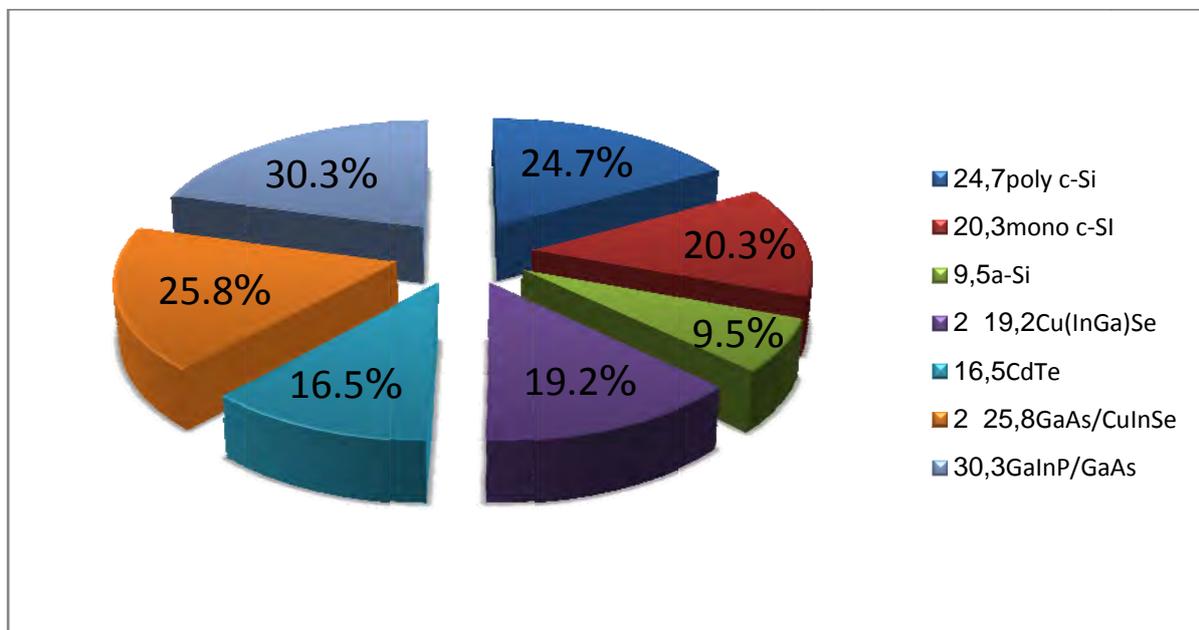


Figure I.4: Performances confirmées de sous-modules (>1 cm² de surface) de différents types de cellules solaires [15].

I.1.5.a Silicium monocristallin [16]

Le silicium est très répandu à la surface de la croûte terrestre sous forme oxydée. L'oxyde utilisé dans l'industrie photovoltaïque est le silane.

Les cellules sont réalisées à partir des plaquettes de silicium monocristallin utilisé dans l'industrie de la microélectronique. Ces plaquettes sont produites à partir de lingots de silicium fabriqués selon le procédé de croissance Czochralski.

Elle représentait 29% du marché photovoltaïque mondial en 2005. La jonction p-n est homogène : le seul semi-conducteur utilisé est le silicium, il est dopé p ou n.

<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<ul style="list-style-type: none"> ➤ semi-conducteur intrinsèque. ➤ la meilleure efficacité (14-16eV). ➤ excellente stabilité (longue durée de vie des cellules). ➤ rendement maximal 24.7. rendement des cellules commerciales:17-20 % 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ gap: 1.1eV inférieur au gap idéal (1.5eV) ➤ nécessité d'une grande pureté du silicium. ➤ fabrication onéreuse : purification du silicium et beaucoup de perte du matériau lors de la découpe des lingots en couches fines pour la fabrication des panneaux. ➤ fabrication sous vide pour la croissance du monocristal onéreuse.

I.1.5.b Silicium polycristallin [17]

Développé en 1970, le silicium polycristallin se présente comme une alternative au Si monocristallin. Il est généralement obtenu par refonte des chutes de silicium de l'industrie de la microélectronique. Les modules (panneaux photovoltaïques) PV polycristallins représentent 62% de part de marché des technologies PV dans le monde.

<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<ul style="list-style-type: none"> ➤ procédé de fabrication est moins onéreux que celui de la croissance d'un monocristal. ➤ plus tolérant aux impuretés ➤ rendement d'une cellule: labo. 20.3%; commerciale : 10-12%. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ gap: 1.1eV inférieur au gap idéal (1.5eV) ➤ efficacité des cellules est pénalisée par un taux de recombinaison des porteurs plus élevé que dans le silicium monocristallin.

I.1.5.c Cellule à base de couches minces

Elles sont aussi appelées cellules de seconde génération car elles font historiquement suite aux cellules en silicium cristallin assez épais.

- Les cellules en couches minces polycristallines sont composées d’une couche métallique semi-conductrice mince de 5 µm déposée sur du verre ordinaire ou sur un support souple (film métallique ou plastique). Plusieurs variantes de ce type de cellules existent : le CIS (di-Sélénium de Cuivre Indium), le CIGS, le CdTe (Tellure de Cadmium), le CZTS. Les points intéressants de cette filière sont [18]:

- * la faible quantité de matériau nécessaire à la fabrication. En effet, contrairement aux cellules de Si monocristallin, on ne dépose que la quantité du matériau photosensible « efficace »
- * les méthodes de fabrication sont moins onéreuses et permettent d’utilisation des substrats flexibles. On note que la plus grande usine de cellules solaires va être construite en Californie [18].

I.1.5.c.1 CdTe / CdS [19,20]

Une cellule CdTe est constituée d’une couche de conducteur transparent sur un substrat de verre sur laquelle on dépose une couche de CdS (sulfure de cadmium) de type n, puis une couche de CdTe dopé p.

<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<p>*- un gap de 1.45 eV qui s’approche de la valeur idéale 1.5 eV.</p> <p>*- un semi-conducteur à gap direct ⇒ coefficient d’absorption > 10⁴ cm⁻¹ pour la lumière visible ⇒ quelques µm suffisent à absorber plus de 90% des photons qui ont une énergie supérieure à 1.45 eV.</p> <p>*- préparation facile et avec une grande pureté.</p> <p>*- tous les photons du spectre solaire ont une énergie plus petite que la liaison CdTe (5.75eV), et cette forte liaison conduit à une grande stabilité chimique et thermique.</p>	<p>*- les films CdTe de type p ont une résistance électrique relativement élevée, ce qui nuit aux rendements.</p> <p>*- sensibilité de la cellule à la vapeur d’eau.?</p> <p>*- cadmium est un métal lourd donc polluant. ⇒ protection des employés durant la fabrication des cellules. ⇒ Etude des impacts sur l’homme et l’environnement des panneaux: actuellement aucun effet néfaste n’a été rapporté. ⇒ recyclage en fin de vie</p> <p>*- la quantité existante de cadmium est limitée</p>

I.1.5.c.2 Cu(In)Se₂/Cu₂ZnSnS₄

Une cellule CIS (Di Sélénure de Cuivre Indium) est composée d'un monocristal CuInSe₂ de conductivité de type p sur lequel une couche mince de CdS de 5-10 μm d'épaisseur est déposée. Les cellules CIS donne de bons rendements mais la faible valeur de sa bande interdite (1.02 eV) limite toutefois ce rendement. Ces cellules CIS peuvent être améliorées par les cellules CIGS (Cu (In, Ga) Se₂) [21].

<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<p>*- ajustement du gap en adaptant le rapport Atomique In/Ga ⇒ optimisation de l'absorption des spectres lumineux.</p> <p>- le CIS a le meilleur coefficient d'absorption dans le domaine visible 99% des photons, incidents sont absorbés dans le premier micron du matériau d'où la faible épaisseur de la couche de CIS (1,5-2 μm)</p> <p>* rendement : 19.2% [22]</p> <p>* leur efficacité de conversion énergétique est la plus élevée à ce jour pour des cellules photovoltaïques en couches minces : 12%.</p>	<p>* procédé de fabrication plus coûteux parmi les couches minces à cause de l'utilisation des métaux rares comme l'indium</p> <p>* Le Sélénium est toxique.</p> <p>* le recyclage de ces matériaux.</p>

- Pour développer des cellules solaires sans les contaminants de l'environnement tout en réduisant le coût de fabrication de cellules solaires, le film mince à base de Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) comme absorbeur est très prometteur. Ce film semi-conducteur peut être obtenue en remplaçant la moitié des atomes d'indium dans CuInS₂ chalcopyrite par le zinc, et en remplaçant l'autre moitié avec de l'étain [23]. Le film CZTS possède de prometteuses propriétés optiques; énergie bande interdite d'environ 1,5 eV et un fort coefficient d'absorption, de l'ordre de 10⁴ cm⁻¹[24]. Ce qui signifie la grande possibilité de sa production commerciale. Comme absorbeur, le film CZTS ne contient ni métaux rares, ni substances toxiques, en combinant ce film avec couche tampon Cd-libre, nous pouvons nous attendre à l'avenir des cellules solaires à couches minces non toxique dans un proche avenir [25].

I.1.5.c.2.a Avantages de CZTS

- *- un gap de 1,5 eV [23].
- *- l'indice de réfraction est de 2,07 [24].
- *- Le coefficient d'absorption et de la photoconductivité et de l'ordre de 10^4 cm^{-1} [25].
- *- des éléments constitutifs de CIGS sont chers (In et Ga) et toxiques (Se). En revanche CZTS est un matériau semi-conducteur comprenant à base d'éléments abondants et donc à faible coût et non-toxiques [26].
- *- une efficacité de conversion énergétique est de 6.77% [27].

I.1.6 Cellules Photovoltaïques A Base Des Composés $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$

I.1.6.1 Généralité

CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) est le semi-conducteur composé $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ quaternaire, qui se compose de matériaux abondants, est un nouveau type d'un absorbeur pour les cellules solaires à couches minces. Ce film semi-conducteur peut être obtenu en remplaçant la moitié des atomes d'indium dans CuInS_2 chalcopyrite par du zinc, l'autre moitié avec de l'étain et la substitution du sélénium avec le soufre. Les composants de CZTS sont abondants dans la croûte terrestre (Cu: 50 ppm, Zn: 75 ppm, Sn: 2,2 ppm, S: 260 ppm) et ils possèdent une toxicité extrêmement faible. De l'autre côté, dans le cas du composé CIS, le contenu de l'indium et de sélénium dans la croûte terrestre est de 0,05 ppm ou moins [28]. Telle que 30 tonnes d'indium est nécessaire pour produire 1 GW de puissance électrique [29].

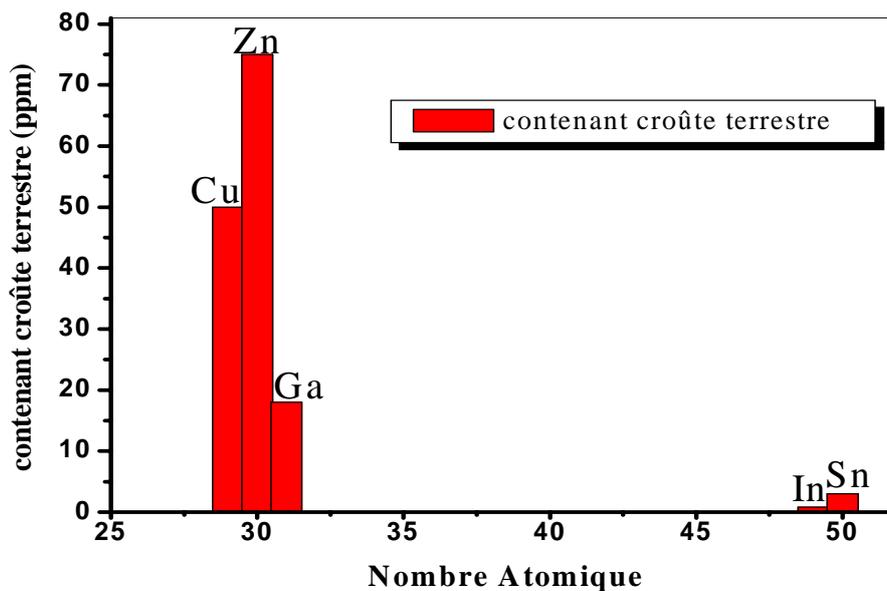


Figure I.5: Contenu de l'élément utilisé dans la cellule solaire à base de CIS et CZTS dans la croûte terrestre

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

En 1988, Ito et Nakazawa ont signalé, pour la première fois, l'effet photovoltaïque dans l'hétérojonction qui se compose de cadmium-étain-oxyde de film conducteur transparent et CZTS film mince sur un substrat en acier inoxydable [26]. En 1997, Friedlmeier et al. [30] ont fabriqués des films minces CZTS par évaporation thermique. Pour l'hétérojonction de ce film et le CdS / ZnO couche fenêtre optique, ils ont signalé que la plus haute efficacité de conversion est de 2,3%. En 1999, l'équipe de Katagiri [31] a rapporté une amélioration du rendement de conversion jusqu'à 2,63%. En 2003, Seol et al. [24] ont préparés par pulvérisation magnétron RF des films minces CZTS et ils ont indiqué que l'indice de réfraction est de 2,07, le coefficient d'absorption était d'environ 10^4 cm^{-1} , et que l'énergie de gap a été d'environ 1,51eV avec une efficacité de conversion de 5,45% [32]. En 2007 la valeur atteinte par [33] est de 5.74 %, puis en 2008 augmentée par [34] jusqu'à 6,7%. Récemment, le résultat annoncé en 2010 par IBM [35] est de 9,6%.

I.1.6.2 Différents composants de la cellule

Une cellule photovoltaïque en couches minces à base des composés $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}$, comme le montre la figure I.6, se compose de :

- ↳ **Un substrat:** le plus utilisé est une couche de verre sodé, ainsi que des substrats flexibles (type Upolex) ou métalliques sont utilisés, d'épaisseur allant de 1 à 3 mm.
- ↳ **Un contact ohmique inférieur:** constitué d'une fine couche de molybdène (Mo) d'environ 0.2-1 μm .
- ↳ **Une couche absorbante:** souvent est un semi-conducteur de type p et d'une épaisseur de 1 à 2 μm . Cette couche doit être caractérisée par :
 1. un grand coefficient d'absorption dans le domaine du visible (CZTS - 10^4 cm^{-1} [25]).

2. une bande interdite directe d'une largeur de l'ordre de 1.1-1.7 eV (CZTS-1.5 eV [23]).
3. une conductivité de l'ordre de $1-10^{-2} (\Omega.cm)^{-1}$ [32].

↳ **Une couche tampon:** si une jonction semi-conducteur absorbant/oxyde transparent conducteur est réalisée, une jonction photovoltaïque peut exister mais son rendement sera limité par l'inadaptation des bandes interdites et les courants de fuites dus à la présence de zones désordonnées aux joints de grains. De ce fait, il est préférable d'introduire une fine couche (10-50 nm), dite couche tampon (ou fenêtre optique), entre ces deux composés pour optimiser les performances de la cellule. Cette fenêtre doit être caractérisée par :

1. un gap d'une valeur comprise entre 2.4 et 3.2 eV permettant une transition souple entre la bande interdite de la couche absorbante et celle de la couche d'oxyde transparent conducteur.
2. une conductivité de type n de l'ordre de $10^{-3} (\Omega.cm)^{-1}$ plus faible que celle de la couche absorbante pour former la jonction avec la couche absorbante.
3. une morphologie très homogène afin d'éviter tout effet de court circuit au niveau des joints de grains.

Parmi les couches tampon qui répondent à ces critères nous citons : CdS...

↳ **Une couche d'oxyde transparent conducteur (OTC):**

Constituée d'un matériau transparent et conducteur avec une conductivité supérieure à $10^3 (\Omega.cm)^{-1}$. De telles propriétés sont obtenues en utilisant des couches minces formées de matériaux binaires de SnO_2 et In_2O_3 , connue sous le nom ITO plus de ZnO . Leur transparence est liée à la valeur de leur bande interdite tandis que leurs propriétés électriques dépendent de la composition des couches [36]. Nous notons que la couche ITO qui est conductrice remplacera le contact ohmique supérieur.

↳ **Un contact ohmique supérieur (grille métallique) :**

Généralement, c'est une couche d'environ 50 nm de Ni suivi d'une couche d'Al d'environ 2 à 3 μm et parfois une couche antireflet (MgF_2) est ajoutée.

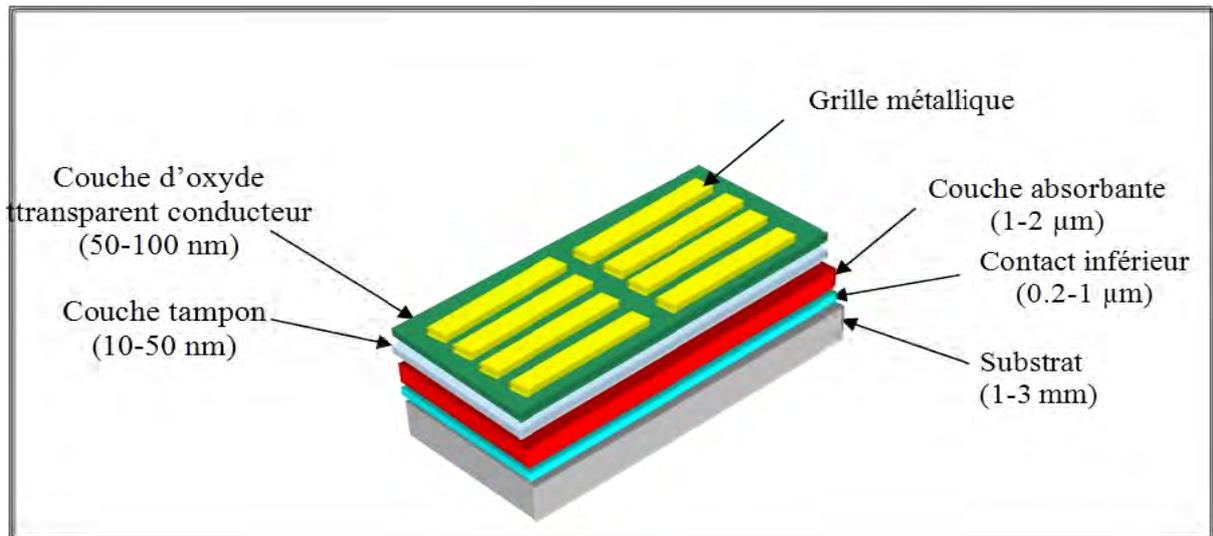


Figure I.6: Schéma simplifié de composants d'une cellule Photovoltaïque en couches minces [11].

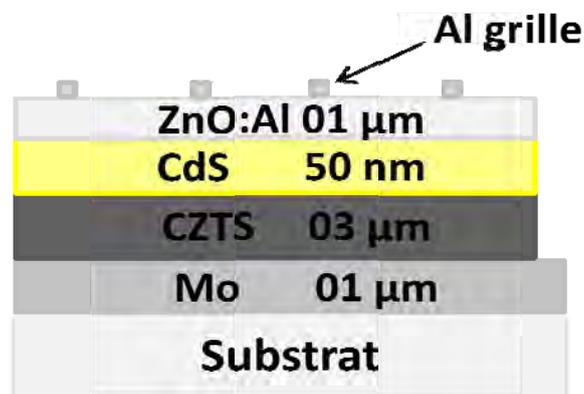


Figure I.7: Schéma de composants d'une cellule Photovoltaïque en couches minces.

I.2 Méthodes de dépôt de couches minces

Les principales méthodes les plus connues utilisées pour élaborer les couches minces se divisent en deux techniques principales PVD (Physical vapor deposition) et CVD (Chemical Vapor Deposition) ainsi qu'en phase liquide CBD (Chemical Bath Deposition). Les méthodes de dépôt physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus. La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I.8:

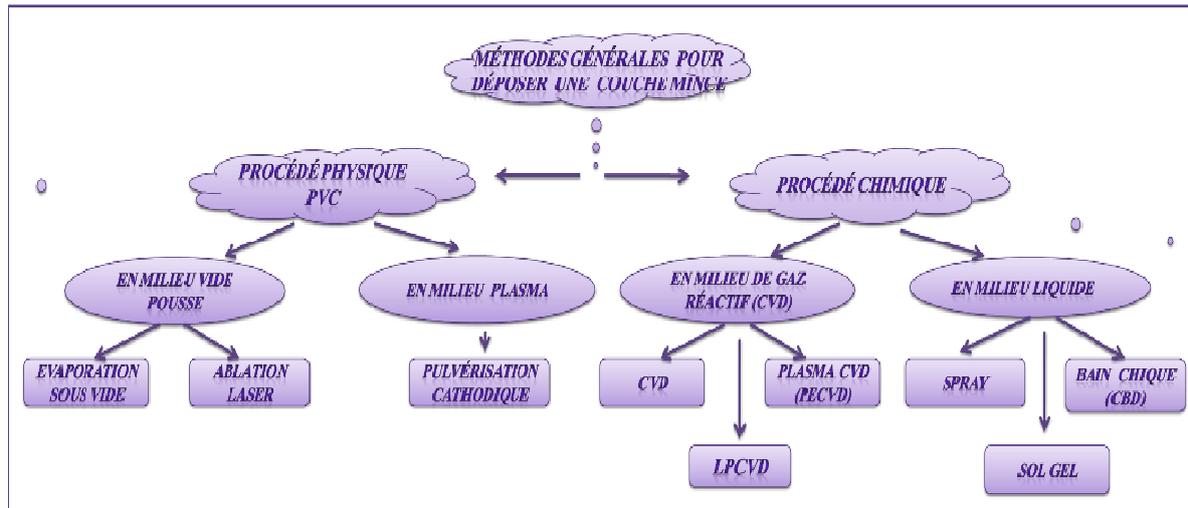


Figure I.8: Classification des procédés de dépôt de couches minces [20].

I.2.a Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

I.2.a.1 Pulvérisation cathodique (Sputtering)

Le principe de base de la pulvérisation cathodique est de bombarder une cible (cathode) à l'aide d'un gaz neutre (en général l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont alors se déposer sur le substrat qui joue le rôle d'anode. Une tension de quelques KV appliquée entre l'anode et la cathode entraîne une décharge électrique dans le gaz sous basse pression (0,01 à 0,50 torr). En pulvérisation cathodique, on distingue la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre c'est à dire on utilise un gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est à dire on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon (de l'oxygène O_2 ou de l'azote N_2).

I.2.a.2 Évaporation thermique

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (figure I.9). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source [38]. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve: le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser [37].

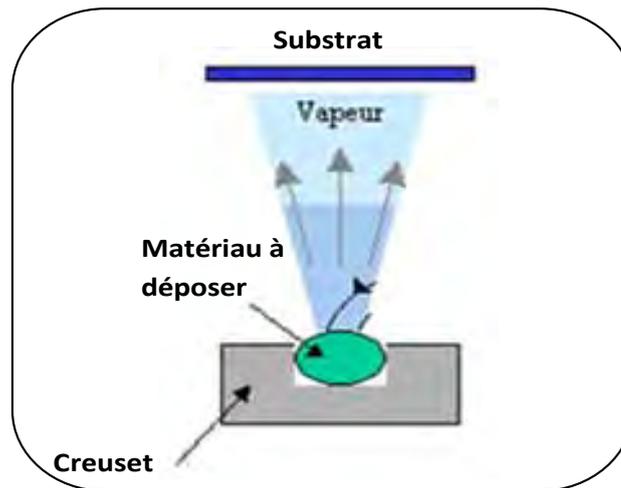


Figure I.9: Principe de l'évaporation thermique [38].

Cette méthode est la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin d'un milieu plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. L'évaporation permet l'obtention de film à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de film souvent sous-stœchiométriques, une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé [19].

I.2.a.3 Ablation Laser

Il s'agit d'une évaporation sous vide, l'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de forte intensité envoyé sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer sur le substrat. Un avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés [39].

En fait, le processus d'ablation-dépôt est plus complexe, puisqu'il se forme localement une plume de plasma et que les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à

l'intérieur de l'enceinte, c'est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide. [40].

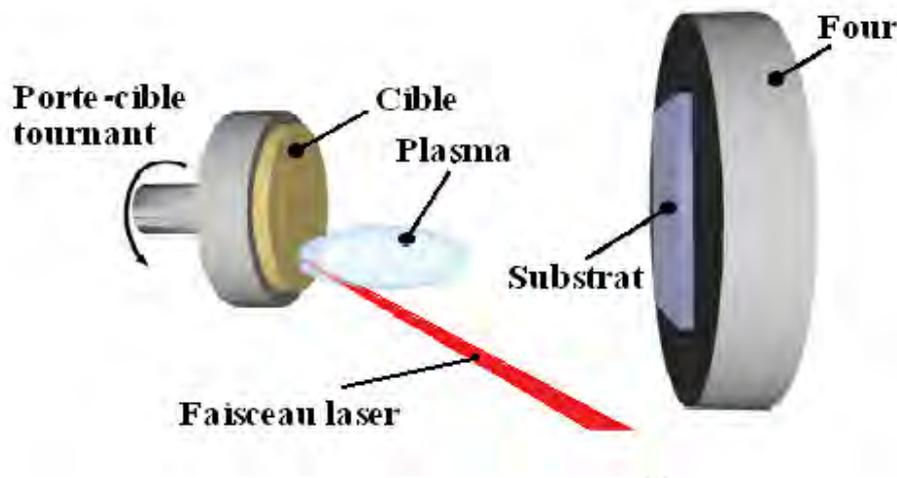


Figure I.10: Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé [22].

I.2.a.4 Implantation d'ions

C'est un procédé de haute énergie. Des espèces atomiques choisies sont ionisées puis accélérées dans un champ électrique à des énergies allant de 10 à 1000 keV. La pénétration des ions est de 1 à 2 μm . Les principaux avantages de cette technique sont :

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

I.2.b Dépôts chimique en phase liquide

I.2.b.1 Spray pyrolytique par ultrason

Le choix de cette technique pour notre travail a été motivé au regard de nombreux avantages :

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble dans un solvant, ainsi, la solution pourra être atomisée.
- Possibilité de déposer un large choix de matériaux.
- Méthode simple d'apport du précurseur par la voie d'un spray.

- Haute vitesse de croissance car le transport de masse du précurseur peut être très élevé.
- Environnement de la réaction contrôlable simplement, sous gaz neutre ou sous air à pression atmosphérique.
- Facilité de réalisation des réacteurs de ce type.

L'un des problèmes majeurs de cette technique est le contrôle de l'évaporation des gouttelettes générées [40]. De fait, une évaporation trop rapide ou trop lente entraîne une réaction des précurseurs non désirée influant sur les propriétés du dépôt. En d'autres termes, si les gouttes atteignent le substrat chaud avant une complète évaporation, une réaction de spray pyrolyse prend la place du mécanisme de Spray attendu. En effet, selon la zone où l'évaporation arrive, quatre processus différents peuvent avoir lieu, la figure I.11 illustre les différentes configurations possibles. Ces processus dépendent de la température, de dépôt et de la diffusion des précurseurs dans ce gradient.

Processus I: Les gouttes de la solution sont directement projetées sur le substrat chaud. Le solvant s'évapore et la décomposition du précurseur prend place pour donner la couche de produit. Pour des films épais, le procédé nécessite un dépôt séquentiel pour obtenir des films denses ($<1 \mu\text{m}$). Evidemment, ce processus nécessite du temps. Ce processus correspond au principe de spray pyrolyse.

Processus II: Le solvant est évaporé avant d'atteindre la surface chaude du substrat. Le précurseur réagit à la surface et se décompose ou subit les réactions chimiques pour former la couche du matériau désiré. Il ne passe pas par la phase gazeuse.

Processus III: Le solvant est aussi évaporé pendant l'approche de la surface du substrat. Le précurseur passe en phase gazeuse au voisinage de la surface chaude. La vapeur du précurseur s'adsorbe à la surface, diffuse puis réagit pour former le produit en se décomposant et / ou suivant les réactions chimiques. Ce mécanisme est similaire au dépôt hétérogène des procédés de CVD.

Processus IV: Si la température de dépôt est très élevée, la décomposition et / ou les réactions chimiques ont lieu en phase vapeur, donnant lieu à une nucléation homogène (similaire à une réaction homogène de CVD). La formation de fines particules de produits se déroule en phase gazeuse. Elles se déposent ensuite sur le substrat. Le film ainsi formé présente un caractère poreux et une très faible adhésion au substrat. La poudre peut être directement collectée dans la phase gazeuse pour la production de particules ultrafines.

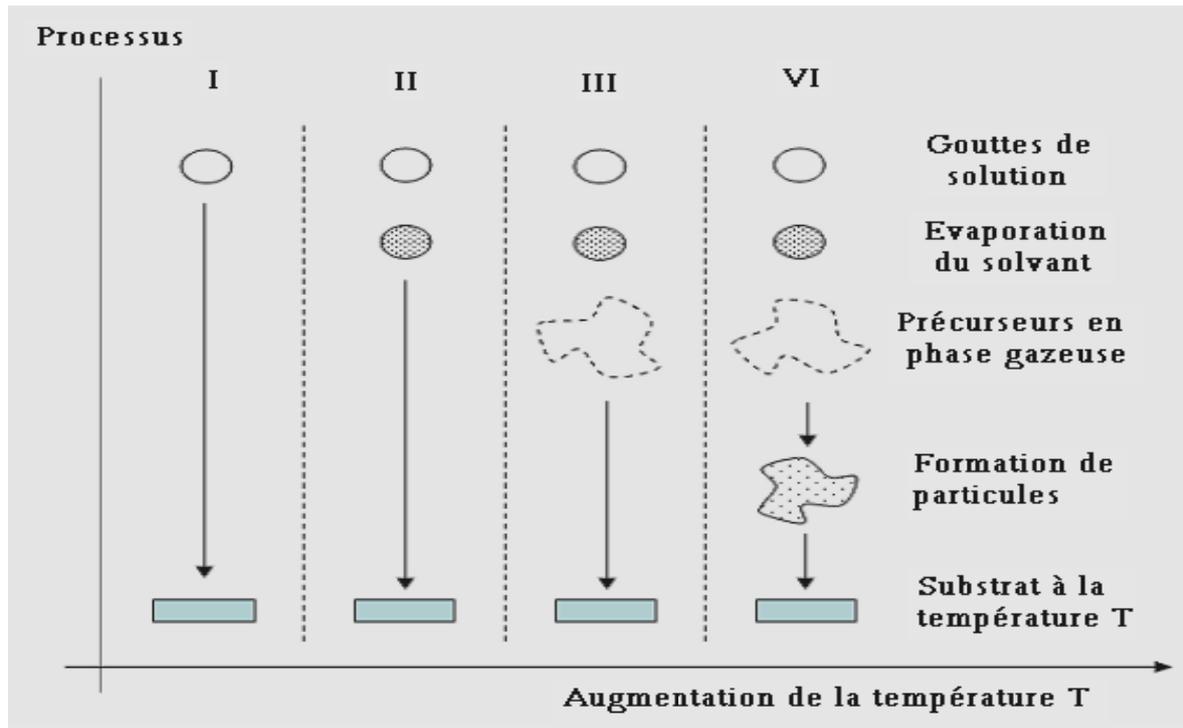


Figure I.11: Présentation des différents processus pouvant intervenir en spray pyrolytique selon la température de dépôt [22].

La réaction recherchée pour ce travail est le processus I, une réaction équivalente au procédé de spray pyrolytique avec des facilités des dépôts. Cette technique de dépôt est appelée : Spray pyrolyse. Pour optimiser le processus I, une géométrie horizontale a été envisagée. La description complète de la manip de Spray ultrasonique employés est consultable au chapitre II.

I.2.b.1.1 Principe général du procédé spray

Une solution de différents composés réactifs est défragmentée par un atomiseur en fines gouttelettes, puis projetée sur un substrat chauffé. La haute température du substrat permet l'activation pyrolytique de la réaction chimique entre les composés [41]. L'expérience peut être réalisée à l'air libre si les constituants ne sont pas nocifs [42], et peut être préparée dans une enceinte sous un vide, environ, de 50 Torr dans le cas inverse [43]. La description de la formation des films par la méthode pulvérisation pyrolytique « Spray pyrolytique » peut être résumée comme suit:

- Formation des gouttelettes à la sortie du bec.
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction de pyrolyse.

I.2.b.1.2 Solutions de départ (source)

La composition de la solution de départ est déterminée par les corps ou les réactifs dissous dans le dissolvant selon le rapport stœchiométrique prédéterminé. Comme précurseurs, on emploie des matériaux chimiques, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates qui sont rangés dans la catégorie des réactifs [44].

L'eau distillée ou l'alcool est souvent employé comme dissolvant. Dans la solution de base il est nécessaire d'éliminer les problèmes de solubilité et de ségrégation de phase, où les différents composants se précipitent à des temps différents. Pour pallier à cela et obtenir des solutions homogènes, nous préconisons d'ajouter, pendant la préparation, une petite quantité d'acide (par exemple, nitrique) [45, 46]. La concentration globale de la solution peut être variée de 0.01 à quelque *mole /litre*. Notons que ce paramètre a pour effet de changer la taille moyenne des gouttes fluides éjectées [44].

D'après la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelque fois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ceci permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [43].

I.2.b.1.3 Génération des gouttelettes (transport)

L'homogénéité du matériau déposé peut être déterminée à partir de la taille des gouttelettes pulvérisées et de la concentration de la solution tandis que sa morphologie peut être également déterminée par la concentration et la vitesse des gouttelettes produites par les atomiseurs [41, 44]. Concernant l'atomiseur, dispositif de la production des gouttelettes et leurs dispersions dans l'air, plusieurs méthodes d'atomisation ont été employées dans les études de spray pyrolyse, par exemples : pneumatique (l'air sous pression est le gaz vecteur) [47-48], ultrasonique [46], par gravitation [43]... etc.

Dans le dispositif de dépôt, la solution de base peut être véhiculée jusqu'au substrat sous l'effet de la compression d'un gaz. La conduite de gaz a deux avantages, d'une part, l'écoulement peut être commandé avec beaucoup de sensibilité et d'autre part, les gaz utilisés peuvent, également, être employés en tant qu'éléments réactifs entrant dans la composition du matériau à déposer.

I.2.b.1.4 Réaction chimique sur le substrat (dépôt)

Quand les gouttelettes d'aérosol s'approchent de la surface du substrat chauffé (280-360°C), dans les conditions expérimentales appropriées, la vapeur formée autour de la gouttelette empêche le contact direct entre la phase liquide et la surface du substrat. Cette évaporation des gouttelettes permet un renouvellement continu de la vapeur, donc les

gouttelettes subissent la décomposition thermique et donnent la formation de films fortement adhérents [49]. On note que la réaction de décomposition, en phase gazeuse, se produisant sur la surface du substrat est une réaction endothermique qui exige des températures de substrat relativement élevées pour provoquer la décomposition des gouttelettes, et activent la croissance de la couche.

I.2.b.1.5 Principe du procédé Spray pyrolytique par ultrason

Une solution contenant les différents constituants du composé est pulvérisée, en fines gouttes par un générateur à ultrasons de 40 KHz. Il permet la transformation de la solution au niveau du bec en un nuage homogène de gouttelettes très fines de 40 μm de diamètre. Le jet arrive par gravité sur la surface des substrats qui sont chauffés à une température comprise entre 280 et 360°C, ce qui permet l'activation de la réaction chimique. À ces températures, certains produits de la réaction seront immédiatement éliminés (des éléments volatiles), il ne reste que le composé à former (CZTS dans notre cas) qui se dépose sur le substrat [36].

I.2.c Méthodes de préparation de films minces de $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$

Les semi-conducteurs quaternaires $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$ en couches minces ont tiré l'intention des chercheurs, depuis qu'ils ont confirmé leurs potentialités dans les applications photovoltaïques. La perception croissante de CZTS comme un matériau absorbant photovoltaïque potentiellement idéal se reflète dans l'abondance et la variété des routes qui ont été entreprises pour le dépôt de couches minces. Il s'agit notamment de divers processus qui s'étalent sur un large éventail de vide et des approches à pression atmosphérique. Pour chacun de ces dépôts se rapproche d'un obstacle important vers un processus fiable et à faible coût est la nature complexe et mal comprise du diagramme de phase multinaire Cu-Zn-Sn (S, Se) et de contrôle sur la progression de la phase au cours de la formation du film [38-40], qui présente un défi pour la préparation de films monophasés. Un deuxième thème commun qui est généralement rencontrés lors de l'optimisation des processus implique la volatilité, de Sn (et peut-être Zn) par la chaleur [41], qui rend le contrôle de la composition un défi lors de la fabrication du film. Malgré ces défis, le CZTS être l'un des matériaux les plus intéressants pour les applications photovoltaïques en raison de sa bande interdite de 1,5 eV et un fort coefficient d'absorption plus de 10^4 cm^{-1} [23, 25].

I.2.c.1 Les approches à base de vide

L'uniformité potentiellement élevée des méthodes de dépôt sous vide, associée à leur capacité à offrir un flux élémentaires précisément chronométrés, donne une bonne occasion

pour la fabrication des films minces de haute qualité. Toutefois, le transfert de ces approches pour le dépôt de CZTSSe a rencontré d'importants défis. Ainsi, la question de la volatilité des éléments et la ré évaporation consécutive de films déposés est particulièrement préoccupante, ce qui est encore améliorée par rapport aux approches de la pression atmosphérique en raison des conditions de vide au cours du chauffage. L'étude [41], par exemple, a constaté que l'évolution de Sn du film, censée être sous forme de SnS, diminue pour les composés dans l'ordre $\text{SnS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{SnS}_3 \rightarrow \text{Cu}_4\text{SnS}_4 \rightarrow \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Dépôt kesterite à base de vide peuvent être grossièrement sous-divisés en deux catégories, les approches-pulvérisation et d'évaporation.

I.2.c.1.1 Techniques d'évaporation sous vide

L'évaporation sous vide est l'une des importantes techniques utilisées pour la préparation des couches minces de $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$. Le processus de chauffage peut être mené de différentes façons (effet Joule, induction, faisceau d'électrons, ablation laser,...).

Le premier dispositif fonctionnel kesterite évaporé (0,66% l'efficacité de conversion de puissance) a été signalée par Katagiri et al. [28]. Ils ont déposé des couches minces de CZTS par évaporation par laser sur des substrats en verre à différentes températures des substrats variant de 300 à 600°C [50]. Les multicouches élémentaires des structures Cu/Sn/Zn (Zn sur le fond de la pile) ont été évaporés à une température de substrat de 150°C et soumises à une sulfuration ultérieure à 500°C dans un tube en verre Pyrex avec de l'azote à l'atmosphère H_2S 5%. D'autres améliorations de l'évaporation séquentielle et réactive qui consiste à l'introduction de ZnS, par opposition à Zn, pour la couche métallique précurseur en bas, et l'augmentation de la température du substrat à 400°C pendant le dépôt de couche de précurseur, menant à l'efficacité de 2,62%. L'amélioration de la chambre de traitement thermique (chambre en acier inoxydable et d'une pompe turbo par rapport à un four à tube en verre de quartz avec une pompe rotative), remplacement de CdSO_4 lors du dépôt de CdS avec CdI_2 , et l'introduction de Na-dopage contrôlé en utilisant une couche Na_2S entre le Mo et la couche de précurseur ZnS, a donné un rendement sensiblement amélioré de 5,45% pour un appareil avec la surface active de $0,11 \text{ cm}^2$.

Les couches préparées ont exhibé des propriétés électriques, structurales et optiques convenables (de type p, une structure chalcopyrite dominante et un coefficient d'absorption supérieur à 10^4 cm^{-1}) indiquant l'utilité de cette méthode dans la préparation des couches minces de type ternaire. En 2008 Katagiri et al [34] ont également obtenu des énergies de gap

de 1,4 à 1,6 eV et des coefficients d'absorption de l'ordre de 10^4 cm^{-1} et l'efficacité de conversion plus de 6,7%, sur des couches minces de CZTS déposées par la même méthode.

I.2.c.1.2 Pulvérisation cathodique (sputtering)

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

Ito et Nakazawa [26] sont les premiers qui ont préparé des couches minces de CZTS par cette méthode.

Les couches de CZTS préparées par cette méthode ont présenté une résistivité qui varie avec les paramètres de dépôt tel que le potentiel appliqué au substrat, la vitesse de dépôt, la pression d'argon et la fréquence [24, 26, 51-53].

I.2.c.1.3 Sélénisation ou sulfuration

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

Katagiri et al. [54-57] ont fabriqués des cellules solaires à base de la structure d'Al / ZnO: Al / CdS / CZTS / Mo / verre (figure I.7). Les couches CZTS ont été préparées par sulfuration, les précurseurs déposés par évaporation par faisceau d'électrons ou co-magnétron radiofréquence de pulvérisation. Ces cellules solaires ont des rendements de 1,08%, 3,93% et 6,77% pour les compositions chimiques CZTS de $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0,99$ et $\text{Zn}/\text{Sn}=1,01$, $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0,73$ et $\text{Zn}/\text{Sn}=1,70$, et $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})=0,87$ et $\text{Zn}/\text{Sn}=1,15$, respectivement. Ainsi, des rendements plus élevés ont été obtenus avec des proportions pauvres en Cu mais riches en Zn.

Ces couches absorbantes CZTS ont été préparées dans le vide, ce qui a entraîné des coûts élevés et des processus complexes. Plusieurs groupes de recherche ont préparé des couches absorbantes CZTS dans des conditions non-vides. Araki et al. [57] ont préparés des couches absorbantes CZTS par sulfuration d'un précurseur par voie électrolytique.

I.2.c.2 Les approches non-vides

La combinaison d'une approche de dépôt à faible coût avec succès, tel que proposé par la majorité des méthodes de non-vide, et l'abondance et la disponibilité facile des constituants des matériaux CZTS, offre la possibilité de générer de la croissance sans précédent dans le secteur manufacturier photovoltaïque. Ci-dessous nous détaillons certaines des approches qui

sont menées pour démontrer les appareils de haute performance en utilisant une approche de solution de traitement.

I.2.c.2.1 Electrodeposition

L'électrodeposition consiste à déposer une couche sur un substrat conducteur, à partir d'un bain électrolytique contenant les éléments désirés. Le dépôt se fait électrolytiquement soit à courant imposé, soit à potentiel imposé. C'est une méthode peu coûteuse. La possibilité de contrôle apporté par le choix de la valeur du potentiel de dépôt, ainsi que le jeu sur la composition de la solution font espérer que l'on pourra aboutir à la production de couches de bonne qualité. De plus le dépôt se fait à basse température ce qui n'est pas le cas pour les techniques par voie sèche. Enfin, les matériaux précurseurs peuvent être purifiés par électrolyse et des couches uniformes et de grandes surfaces peuvent être obtenues [13].

L'électrodeposition est une approche intéressante pour les industriels car elle s'adapte bien aux applications à grande échelle et qui est bien établi dans l'industrie électronique (par exemple, la technologie d'interconnexion de cuivre en microélectronique). Les premiers travaux sur le dépôt électrolytique de CZTS inclus empilés électrolytique Zn / Sn / Cu (Cu sur le fond) des couches qui ont ensuite été sulfuré avec du soufre élémentaire dans un four à tube de quartz (550°C, 2 h, sous atmosphère d'argon), conduisant à une efficacité de conversion de puissance de 0,8% [58]. Les principales limites sur les performances du dispositif dans cette étude ont été données comme la haute résistance série de $10 \Omega \text{ cm}^2$, des problèmes avec adhérence de la couche pauvre sur le substrat ont été résolus avec une fine couche de Pd sur la surface Mo, ce qui conduit à des dispositifs avec une efficacité de 0,98% [57]. Un procédé amélioré, employant Zn / Cu / Sn / Cu piles, une électrode à disque tournant (RDE) pour le dépôt de couche métallique d'améliorer l'uniformité à grande échelle. Le problème avec les solutions sans agitation et l'impact sur l'uniformité latérale film a également été débattu [59], avec la suggestion que le RDE a permis une meilleure uniformité dans les couches précurseur et par conséquent dans les films CZTS résultant. En plus de CZTS, films à gros grains ont été obtenus par électrodeposition en laiton et en bronze binaires (Cu / Zn et Cu / Sn) piles suivie par sélénsation dans des ampoules de quartz à 530-560°C [60].

I.2.c.2.2 Pulvérisation par pyrolyse

Certaines des premières tentatives pour préparer CZTS sans-vide en employant la pyrolyse de spray. En 1996, Nakayama et Ito [61] ont exploré la pureté de la phase par l'étude de l'effet des taux de métal à l'aide des chlorures de métaux et de la thiourée en tant que sources de métaux et du soufre, respectivement. Les substrats ont été chauffés entre 280 et

360°C pendant le dépôt. En utilisant l'eau comme solvant a obtenu des couches très pauvres en soufre. Outre les méthodes de dépôt physique en phase vapeur pour le dépôt de films CZTS, la pyrolyse par pulvérisation est une technique souple et à faible coût, qui est largement utilisée pour déposer la séléniure, de sulfure et d'oxyde de films semi-conducteurs. Nakayama et Ito [62] ont étudié l'effet de l'éthanol et la concentration de zinc dans la solution de départ sur les propriétés des films CZTS déposés par pulvérisation à l'aide N₂ comme gaz porteur. Madarász et al. [44] ont déposés les films CZTS par pulvérisation pyrolytique en utilisant des complexes de thiourée mais les études optiques et morphologiques n'ont pas été effectués. Récemment Kamoun et al. [25] ont étudié l'effet de la température du substrat 563-723 K et la durée de pulvérisation (30, 60 mn) sur la croissance des films CZTS.

Dans ce contexte, nous avons étudié la croissance et les propriétés des films déposés par pulvérisation CZTS obtenus à différentes températures de substrat, dans la gamme (553-633 K) visant à optimiser la température du substrat pour obtenir des films CZTS monophasé. Les résultats de cette étude sont présentés dans le chapitre III.

I.2.d Choix de la technique de dépôt suivant les propriétés de film

Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) est l'un des matériaux les plus prometteurs pour la couche absorbante dans les cellules solaires à couches minces en raison de la bande interdite optique adaptée d'environ 1,5 eV, un fort coefficient d'absorption supérieure à 10⁴ cm⁻¹ et la disponibilité facile ainsi que respectueux de l'environnement car la nature des matériaux constitutifs n'est pas dangereuse. Selon les calculs du bilan de photons de Shockley-Queisser, CZTS devrait avoir un rendement théorique de plus de 30% [62]. Jusqu'à présent, l'efficacité expérimentale est assez faible par rapport à la limite théorique, et donc il faut une étude plus systématique de ce matériel. D'autre part, en termes de matériel lui-même CZTS cellule solaire a encore plusieurs avantages potentiels. CZTS utilise Sn et Zn, plus abondants, au lieu d'In et Ga, ce qui est préférable pour la réalisation de cellules solaires à faible coût. De même CZTS contient moins de matières toxiques S plutôt que de Se, et cela est souhaitable pour des applications respectueuses de l'environnement. Ce qui a conduit à développer les différentes méthodes d'élaboration des couches minces. Néanmoins, la corrélation entre les paramètres de dépôt et les propriétés physiques des composés fait un obstacle devant le choix de la technique la plus prometteuse. Le principal facteur sur lequel se base ce choix est la possibilité d'obtenir des matériaux en couches minces de bonne qualité, à faible coût et en grande surface.

Des couches minces de CZTS peuvent être préparées en utilisant plusieurs techniques telles que la co-évaporation (Tanaka et al., 2006) [63], pulvérisation hybride (Tanaka et al., 2005) [64], pulvérisation magnétron RF (Seol et al., 2003) [24], dépôt par laser pulsé (Sekiguchi et al., 2006) [65], et de désulfuration des précurseurs métalliques / composé déposé par évaporation sous vide [66], pulvérisation ionique [51] et de pulvérisation et d'évaporation séquentielle [67] ont été utilisés ces dernières années pour déposer des films CZTS. Outre les méthodes de dépôt physique en phase vapeur cité ci-dessus pour le dépôt de films CZTS, les méthodes de dépôt chimique en dépôt comme photochimique [68], sol-gel [69] et la pyrolyse par pulvérisation [25, 44, 65] ont été utilisée pour déposer ces films. La pyrolyse par pulvérisation est une technique souple et à faible coût, qui est largement utilisée pour déposer du sélénium, de sulfure et d'oxyde de films semi-conducteurs. Nakayama et Ito [61] ont étudié l'effet de l'éthanol et la concentration de zinc dans la solution de départ sur les propriétés des films CZTS déposés par pulvérisation à l'aide N_2 comme gaz porteur. Les films préparés à l'aide de solution aqueuse sont très déficientes en soufre (28-30%) et ceux qui sont près de stœchiométrique ont été obtenus avec une solution contenant 30% d'éthanol. Après recuit des films à l'air ambiant de soufre a été jugée nécessaire.

I.3 Les couches minces CZTS

Dans l'arène d'électricité photovoltaïque (PV), plus de 80% du marché du solaire est actuellement dominé par la technologie à base de silicium [70, 71]. En revanche, les technologies PV à base de couches minces s'appuyant sur des matériaux à bande interdite directe comme CdTe, $CuIn(S,Se)_2$ et plus généralement $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ (CIGSSe). En raison de la largeur de la bande interdite directe (GAP) et le coefficient d'absorption élevé (10^4 - 10^5 cm^{-1}). Les deux technologies CdTe et CIGSSe ont des rendements élevés jusqu'à plus de 15% [72] (16,7% pour CdTe et 20,1% pour CIGSSe) et la production de modules avec une moyenne d'efficacité de conversion de puissance de module supérieure à 10%. Le taux de croissance du secteur manufacturier de production pour les deux technologies sont tout aussi impressionnants, avec First Solar (CdTe) étant le premier fabricant à atteindre plus de 1 GW de production/an et aussi le premier à atteindre la production du $W < 1$ \$ / (En août 2010 le cout du W était à 0,76 \$) [73]. Bien que la disponibilité des matériaux et la toxicité sont deux considérations dans la recherche de compositions appropriées couche absorbante qui pourraient contribuer, avec CdTe et CIGSSe, le marché PV à couche mince, le matériau doit répondre à plusieurs autres critères fondamentaux en vue de permettre aux deux principaux objectifs pour une cellule solaire efficace: (1) l'absorption efficace des photons incidents de

générer des paires électron-trou et (2) la capacité à percevoir les taxes photo génères avant qu'ils ne se recombinent. Une absorption optimale du spectre solaire et la production de paires électron-trou nécessite le choix approprié de la bande interdite. Des considérations théoriques prédisent un maximum d'efficacité de conversion de puissance dans la gamme 20-30% pour les matériaux absorbants avec une bande interdite entre 1 et 2 eV (chevauchement optimal avec le spectre solaire devrait se produire pour une largeur de bande de 1,5 eV). Une plus faible largeur de bande interdite directe de l'énergie prévoit aussi une forte absorption (coefficient $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) pour les photons d'énergie supérieure au gap. Malgré la promesse de couches minces de Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGSSe) chalcopyrite et CdTe, les deux technologies s'appuient sur des éléments qui sont rares dans la croûte terrestre [74, 75]. L'abondance de l'indium dans la croûte continentale supérieure est estimée à 0,05 ppm (par rapport à une abondance de 50, 70 et 2,2 ppm pour le cuivre, le zinc et l'étain, respectivement) [76]. La capacité actuelle de production mondiale d'indium est de l'ordre de 600 tonnes métriques par an [77]. Toutefois, une grande partie de cette capacité est nécessaire pour des revêtements transparents conducteurs pour l'industrie de plus en plus écran plat. Selon une estimation basée sur les tendances de la production actuelle, est que la production mondiale d'indium peut soutenir une capacité de production CIGSSe d'environ 70 GW/an. Pour atteindre l'objectif de la technologie photovoltaïque rapport coût-efficacité, il est nécessaire d'explorer de nouveaux matériaux quaternaires comme $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et autre de ces semi-conducteurs de type chalcopyrite. Les éléments zinc et étain dans ces semi-conducteurs composés sont relativement bon marché et abondante par rapport à l'indium et le gallium utilisés dans les cellules solaires à couches minces CIGS. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), avec un gap directe (1,5 eV) proche de la valeur optimale pour les applications photovoltaïques, haut coefficient d'absorption optique (10^4 cm^{-1}) et la conductivité de type p est un matériau prometteur pour la couche d'absorption dans les cellules solaires à couches minces. Une compréhension approfondie des propriétés des matériaux est très essentiel pour l'utilisation réussie de ce composé dans les cellules solaires. Nitsche et al. [78] avaient cultivés avec succès $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ monocristal en 1967 par transport de l'iode en phase vapeur. Plus tard, Schäfer et Nitsche [79] ont rapporté les propriétés structurales de nombreux $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$ monocristaux. Hall et al. [80] ont étudié la différence structurelle entre $\text{Cu}_2(\text{Fe, Zn})\text{SnS}_4$ et $\text{Cu}_2(\text{Zn, Fe})\text{SnS}_4$ tout en utilisant des méthodes simples de diffraction des rayons X par des cristaux. Bernardini et al. [81] ont réalisé des études et de magnétométrie SQUID EPR sur $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ naturels et synthétiques (stannite) et des cristaux $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (kesterite). L'étude structurale de monocristaux de synthèse $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a été rapportée par Bonazzi et

al. [82]. Dans cette course, l'étude par Mössbauer sur stannite-kesterite de solutions solides a été effectuée par Benedetto et al. [83]; tandis que Matsushita et al. [84] ont étudié, par diffraction des rayons X (XRD) et d'analyse thermique différentielle (DTA), des échantillons de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et d'autres semi-conducteurs composés connexes synthétisés à partir de mélange élémentaire. Tanaka et al. [85] ont rapporté pour la première fois les études par photoluminescence de cristaux en vrac CZTS cultivés par la méthode de transport de l'iode. Récemment, Schorr et al. [86] ont rapporté les résultats de caractérisation structurale des séries solution stannite-kesterite solide par des études de diffraction de neutrons. Aussi, Ito et Nakazawa [26] ont rapporté pour la première fois une CZTS/hétérojonction CdSnO en utilisant des films CZTS déposés par pulvérisation cathodique. Friedlmeier et al. [30] ont étudié les propriétés des films CZTS thermiquement évaporé et ont fait état d'une hétérojonction CZTS/CdS/ZnO avec un rendement de 2,3%.

I.3.a Les propriétés des CZTS

I.3.a.1 Propriétés cristallographiques

Les composés semi-conducteurs binaires ont la formule commune $\text{A}^{\text{N}}\text{B}^{8-\text{N}}$ ($\text{N} = 1, 2, 3$) [87], les représentants connus sont les composés $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ ($\text{N} = 2$; $\text{A} = \text{Zn, Cd, Hg}$; $\text{B} = \text{S, Se, Te}$) qui cristallisent dans la structure cubique de type sphalérite (blende) (groupe d'espace $F\bar{4}3m$) et dans le type hexagonale wurtzite (groupe d'espace $P6_3mc$). Pour les composés ternaires la formule est $\text{A}^{\text{N-1}}\text{B}^{\text{N+1}}\text{X}_2^{8-\text{N}}$ [87]. Dans les composés $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{X}_2^{\text{VI}}$ ($\text{N} = 2$; $\text{A} = \text{Cu, Ag}$, $\text{B} = \text{Al, Ga, In}$, $\text{X} = \text{S, Se, Te}$). Il existe deux structures fondamentales qui obéissent à la règle de l'octet: la structure tétragonale ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) de type chalcopyrite (CH) (groupe d'espace $I\bar{4}2d$) [87] et les structures (CA). La structure CH avec un gap de bande plus grande est toujours plus stable que la structure de CA [88]. La substitution ordonnée du métal dans les composés II-VI par deux métaux (I et III) double la période de l'identité de la cellule élémentaire cubique initiale (par définition le long de la direction z) avec une distorsion tétragonale $\eta = c / 2a \neq 1$ en raison de différentes interactions entre A-X et B-X qui permet d'avoir différentes longueurs de liaison ($R_{\text{AX}} \neq R_{\text{BX}}$) et angles de liaison [87]. Cela conduit à un déplacement des anions à partir du site idéal tétraédrique par une quantité $|u - 1/4|$ (où u est l'anion coordonnée x). Les paramètres η et u sont appelés les degrés de liberté structurelle de la structure type chalcopyrite [88]. Le prototype de ce groupe est la chalcopyrite minérale (CuFeS_2). L'abaissement de la symétrie est une suite d'étape qui mène à la structure stannite (groupe d'espace $I\bar{4}2m$) nommée d'après le stannite minérale $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$

[89]. Une diminution de la symétrie n'est pas possible que par la substitution ordonnée des métaux, mais aussi en changeant le métal de commande, c'est à dire l'agencement des cations sur les sites de structure de la cellule unité. Ce faisant, la structure de type kesterite (groupe d'espace $I\bar{4}$) peut être déduite de la structure type-stannite, qui est nommé d'après le kesterite minérale Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) [89]. Le déplacement d'anions augmente avec la dégradation de la symétrie de la sphalérite (position idéale $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4},)) \rightarrow$ chalcopyrite $(x, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}) \rightarrow$ stannite $(x, x, z) \rightarrow$ la structure kesterite (x, y, z) . Dans cette séquence, la position anion est caractérisée par un nombre croissant de l'énergie atomique sans coordonnées. Notez que dans la structure type-chalcopyrite deux cations différents sont impliqués dans les tétraèdres des cations (A_2B_2X) alors que dans la structure de type stannite et kesterite trois cations différents forment le tétraèdre (A_2BCX). La Figure I.12 représente une partie de la famille composée de diamant, Chiffres romains donnent l'état de valence des cations et anions respectivement, ce qui est doublé en somme des éléments à la fois le remplacement à chaque étape d'un type de structure à l'autre (indiqué par les lignes pleines). Symboles à droite sont les groupes d'espace. Les modèles de structure à la gauche (de haut en bas) de la structure de type-sphalérite (deux cellules élémentaires sont indiquées pour une meilleure comparaison), la structure type-chalcopyrite et la structure type-stannite. Dans le schéma, les cations sont de grandes sphères (A-noir, B-blanc, C-gris) et les anions sont représentés par des petites sphères.

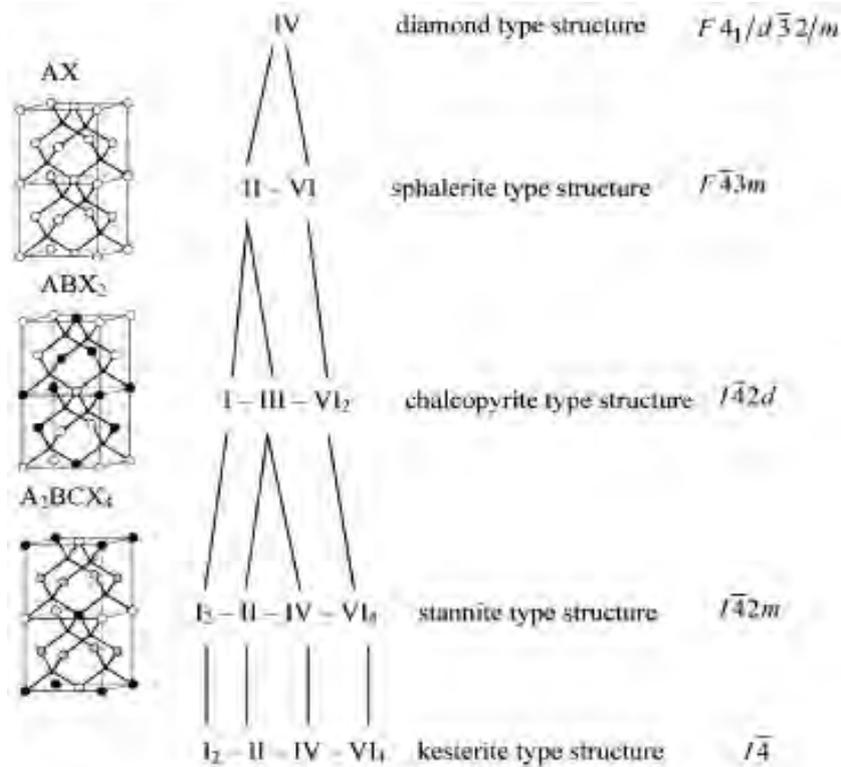


Figure I.12: Schéma représentatif d'une partie de la famille composé de diamant [87].

Donc on a trois structures cristallines fondamentales qui obéissent à la règle de l'octet. La première est la structure kesterite (KS), figure I.13(a), qui est dérivée de la structure CH. Les deux autres sont la structure stannite (ST), figure I.13(b) et le primitif structure mixte CA(PMCA) (groupe d'espace $I\bar{4}2m$), figure I.13(c). Nous constatons que KS est la structure de l'état fondamental pour les CZTS, alors que les ST et les structures PMCA ont des énergies plus élevées au total. Cela suit la même tendance que leurs structures ternaires parents, c'est-à-dire CH est plus stable que CA. En effet, similaires aux analogues ternaires, on trouve que la structure KS a une énergie inférieure [86] et également plus faible énergie de Madelung [90] par rapport au ST et PMCA. Cependant, bien que la structure KS possède une énergie plus faible, la différence d'énergie entre les KS et les structures de ST est faible, environ 3 meV/atome [86].

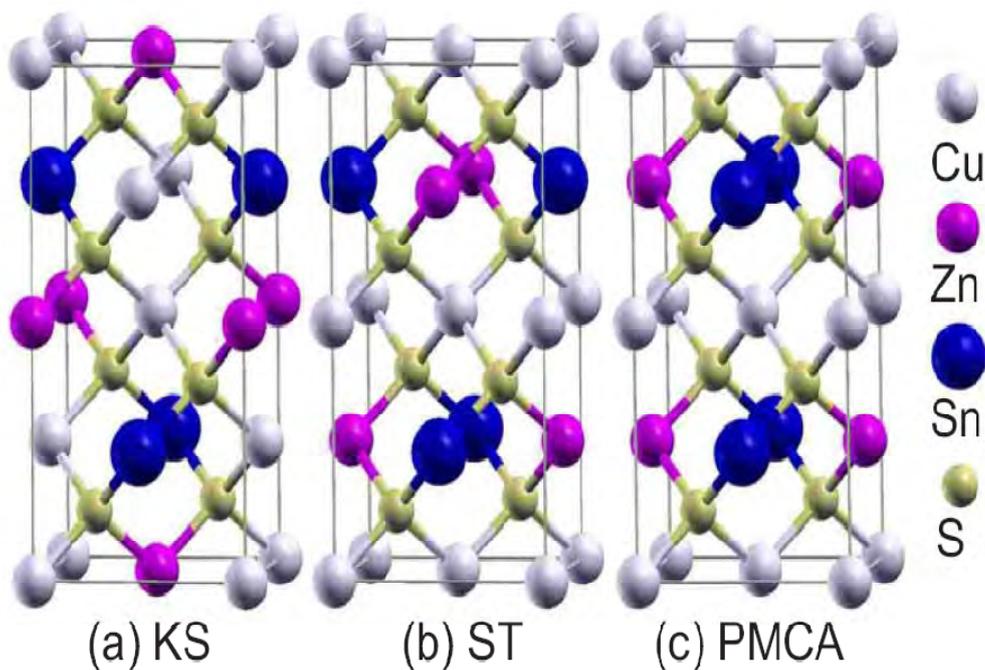


Figure I.13: La structure cristalline de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en (a) KS, (b) ST et (c) structures PMCA.

I.3.a.1.1 Structure cristalline des composés $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$

Le composé CZTS présente un groupe de matériaux prometteurs pour la conversion photovoltaïque. L'intérêt de ces candidats est dû à leurs propriétés optiques, électriques et structurales. Des bandes de gap bien adaptées à la conversion de l'énergie solaire, des coefficients d'absorption très élevés et une bonne stabilité. De plus, ce composé peut être allié

entre eux pour optimiser plus leur propriété. Néanmoins, les couches minces des composés $A_2B^I C^{IV} X_4^{VI}$, dans les différentes méthodes d'élaboration, ont établi la dépendance de leurs propriétés physiques aux conditions d'élaboration. Les différentes combinaisons des éléments constituant les composés $A_2B^I C^{IV} X_4^{VI}$ sont donnés dans le Tableau I.2.

Colonne	I	II	IV	VI
Eléments	Cu	Mn Fe Co Ni Zn Cd Hg	Si Ge Sn	S Se

Tableau I.2: Eléments constituant des composés $A_2B^I C^{IV} X_4^{VI}$.

Les composés chalcogénures $Cu_2 (M_{II}) (M_{IV}) (S, Se)_4$ ($M_{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg$; $M_{IV} = Si, Ge, Sn$) ont attiré une attention considérable depuis de nombreuses années en raison de leur origine minérale naturelle et pour des applications pratiques, entre autres sous forme de couches absorbantes dans les cellules solaires en couches minces [91]. Dans la structure chalcopyrite ternaire, $Cu M_{III} (S, Se)_2$, en remplaçant les ions trivalents M_{III} avec un nombre égal de divalents et tétravalents M_{II} métaux M_{IV} . Lorsque l'ordre des métaux est telle que les atomes de Cu et M_{IV} de substitution sur le plan $z = 0$ et $1/2$ ($z =$ fraction de coordonnée le long de l'axe c de la structure) et des atomes de Cu et de M_{II} de substitution sur les plans $z = 1/4$ et $3/4$, c'est ce qu'on appelle la structure kesterite, alors que lorsque M_{II} et des atomes de M_{IV} autre sur les plans $z = 0$ et $1/2$ et que Cu réside sur le plan $z = 1/4$ et $3/4$, c'est ce qu'on appelle la structure stannite. Bien que la structure kesterite a la même structure de base Cu/S comme la chalcopyrite, la structure stannite nécessite une réorganisation des Cu du sous-réseau [79, 80, 84].

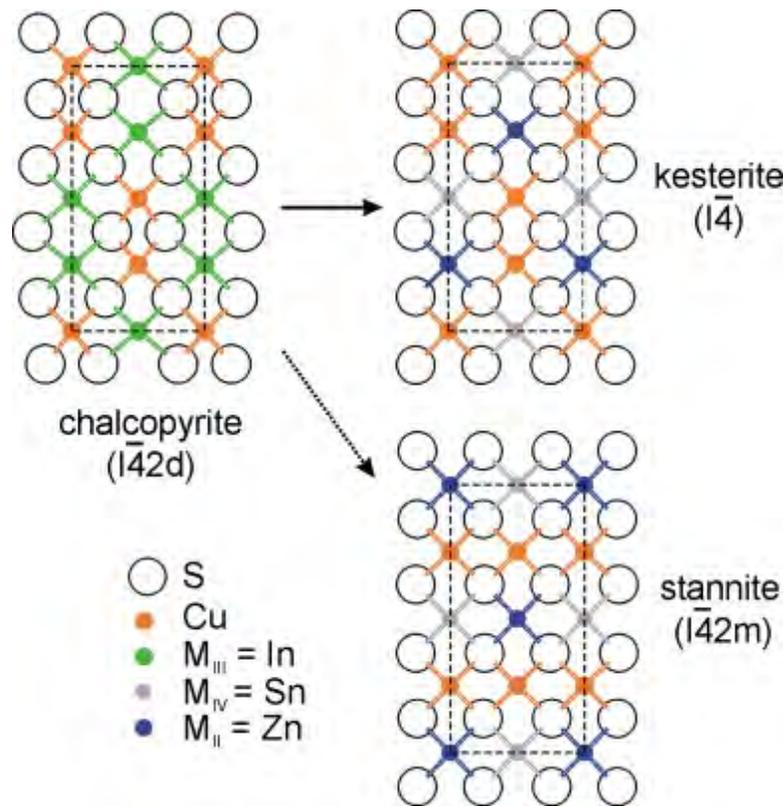


Figure I.14: Représentation schématique de la structure chalcopyrite (dessiné avec $M_{III} = In$), et kesterite et structures stannite (dessiné avec $M_{II} = Zn$, $Sn = M_{IV}$) [84].

Notez que pour déterminer si une structure adopte une structure kesterite ou stannite est difficile de faire sans une analyse minutieuse de cristal simple de structure ou de l'analyse type Rietveld à l'aide de rayons X et / ou des données de diffraction de neutrons. Deux contre-exemples sont $Cu_2FeSn(S, Se)_4$, qui a été déterminé comme une structure stannite [26], et Cu_2ZnSnS_4 (CZTS), qui a été initialement décrite comme stannite, mais il est maintenant reconnu comme kesterite [79, 80, 92]. On note également que $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) a été décrite comme stannite dans la littérature [84, 93-95].

Les structures de type kesterite appartient à la famille composé $A_2^I B^II C^{IV} X_4^{VI}$ ($A=Cu$, $B=Zn$, Fe , $C=Sn$ et $X=S, Se$), sont composé d'un réseau cubique à face centrée (cfc) des anions, avec des cations qui occupent la moitié des vides tétraédrique. Ainsi, les structures sont étroitement liées, mais affectées à des différents groupes en raison de différentes distributions des cations A^+ , B^{2+} et C^{4+} (Figure I.15). La structure de type kesterite se caractérise par des couches alternées de cations $CuSn$, $CuZn$, $CuSn$ et $CuZn$ à $z = 0, 1/4, 1/2$ et $3/4$ respectivement. Ainsi,

l'un de cuivre occupe les 2 positions b (0,0,0) avec le zinc et le cuivre restant a ordonnées à 2c (0,1/2,1/4) et 2d (0,1/2,3/4) résultant de l'espace groupe. D'autre part, dans les couches type-stannite structure ZnSn s'alternent avec des couches Cu₂. La structure est compatible avec la symétrie du groupe d'espace I42m, avec le cation divalent situé à l'origine (2a) et le cation monovalent à la position 4d (0,1/2,1/4). Sn est situé sur le site 2b (0,0,1/2) dans les deux structures. L'anion se trouve sur le (110) miroir plan à 8i (x, x, z) pour le type stannite et 8g (x, y, z) pour la structure de type kesterite.

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

Tableau I.3: Coordonnées des atomes de la maille élémentaire de CZTS [84].

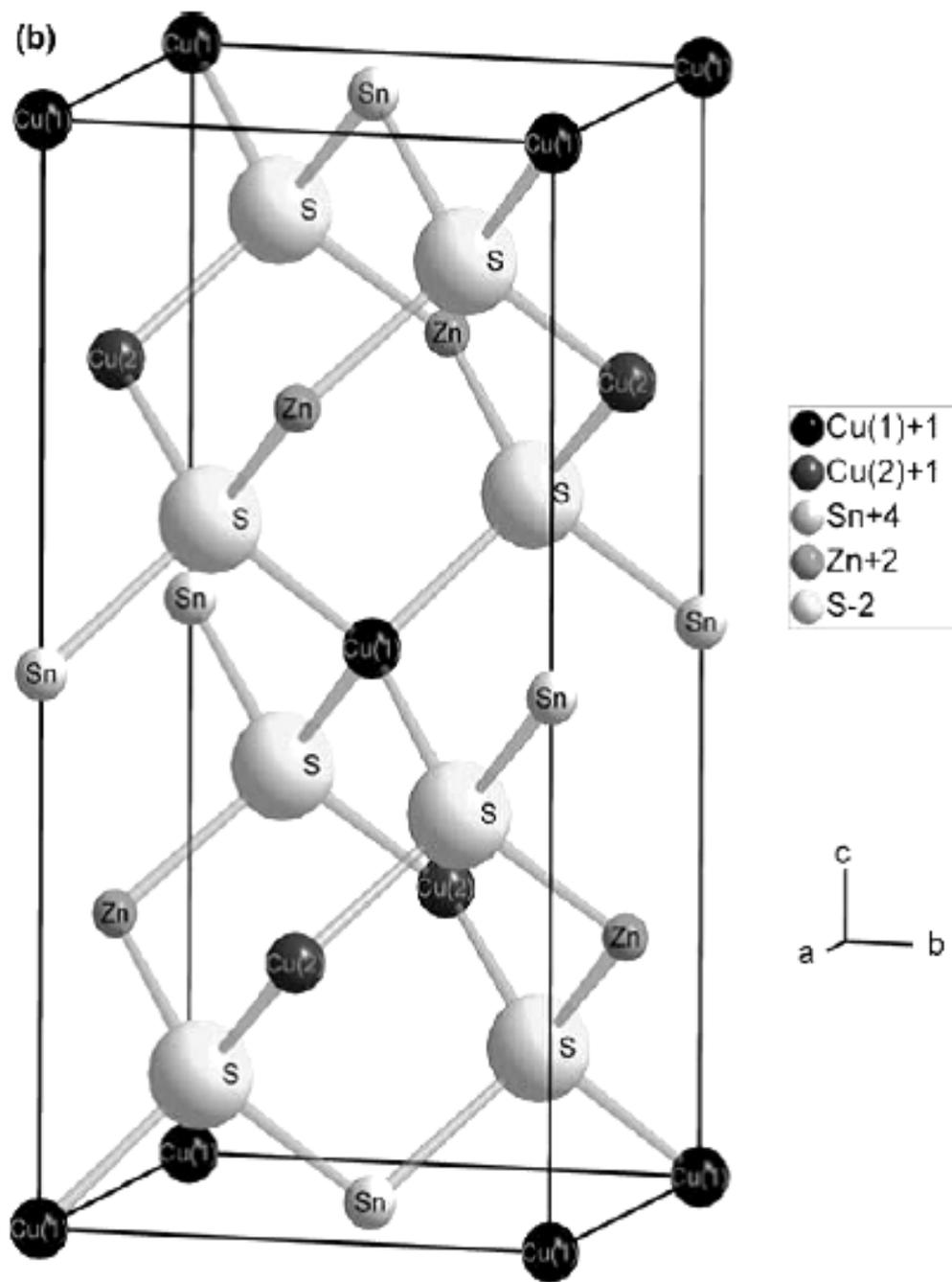


Figure I.15: Maille élémentaire de CZTS [84].

Les constantes de réseau de plusieurs kesterites et stannites étudiés plus à fond sont données dans le Tableau I.4

<i>Composé</i>	<i>Structure</i>	<i>a (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>V (Å³)</i>	<i>η</i>	<i>Référence</i>
CZTS	KS	5,427	10.848	319.5	1,002	[80]
CZTS	KS	5,432	10.840	319.9		[25, 31]
CZTS		5,44	10.822	319.7	1,001	[96, 97]
CZTS	ST	5,436	10.81	318.3		[51, 61]
CZTS	PD-KS	5,428			1,001	[86]
CZTSe	ST	5,606			0,995	[84]
CZTSe	ST	5,766			1,011	[84]
CZTSe	KS	5,684	11.353	366.8	1,00	[84]
Cu ₂ ZnSn(Se _{2.4} S _{1.6})		5.567	11.168	346.1		[79]
Cu ₂ ZnSn(Se _{3.9} S _{0.1})		5.668	11.349	364.6		[79]
Cu ₂ ZnGeS ₄		5.341	10.509	299.8		[79]
Cu ₂ ZnGeSe ₄		5.622	11.06	349.6		[79]
		5.606	11.042	347.0		[79]
		5.618	11.04	348.4		[79]
Cu ₂ CdSnS ₄		5.586	10.834	338.1		[84]
		5.593	10.840	339.1		[84]
Cu ₂ CdSnSe ₄		5.832	11.389	387.4		[84]
		5.829	11.418	388.0		[84]
Cu ₂ CdGeSe ₄		5.657	10.988	10.988		[84]

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

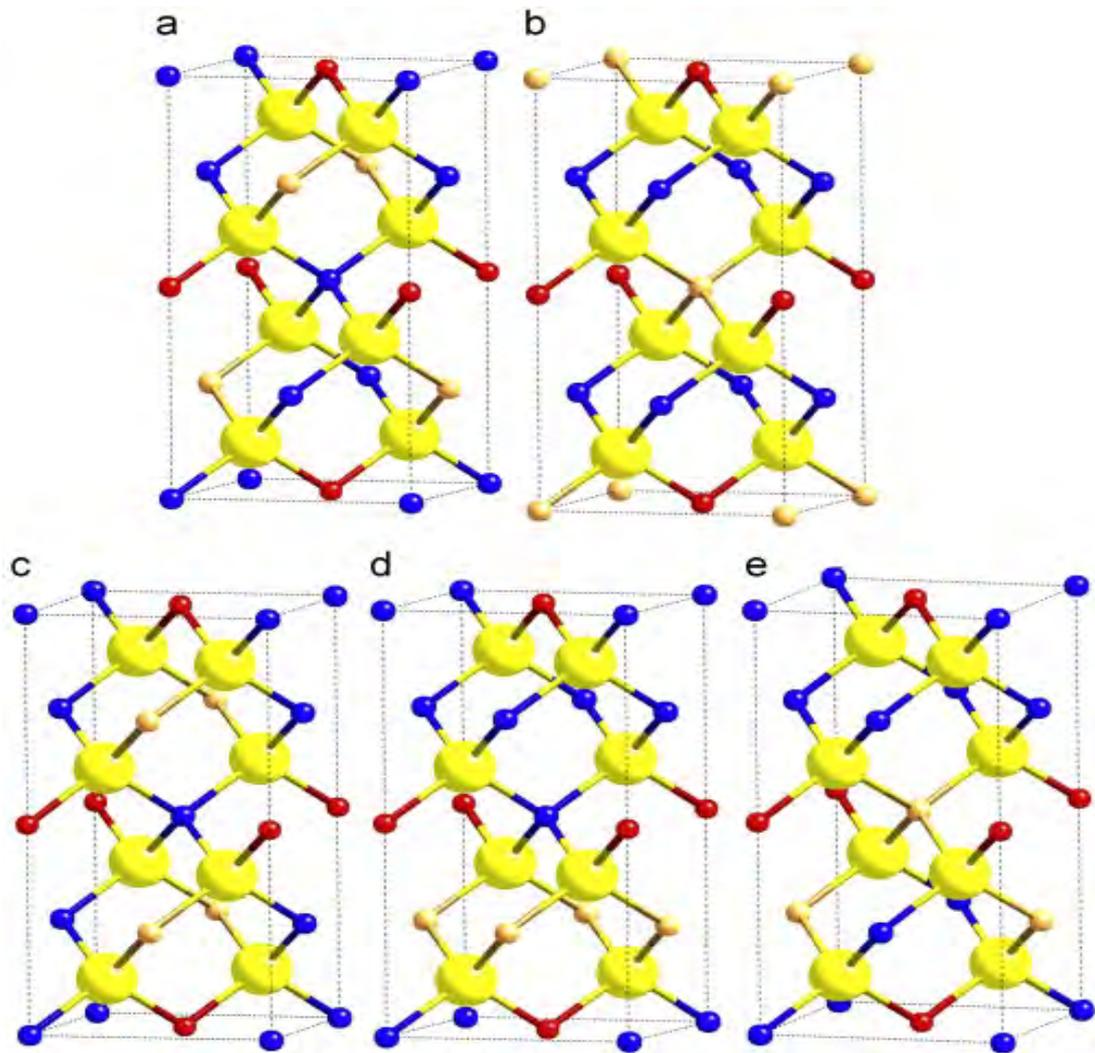


Figure I.16: Représentations des mailles de la structure de type kesterite (a) et structure de type stannite (b), ainsi que pour une distribution des cations selon les groupes d'espace P42c, P421m et P2. (C) - (e) La principale différence est la distribution Cu / Zn (Cu-bleu, Zn-orange, Sn-rouge, S-jaune) [79].

Prenant en compte les paramètres de la position atomique de l'anion, un comportement displacive peut être obtenu sur la gamme de température. A température ambiante, l'anion occupe une position (x, y, z) ($x = 0,756$, $y = 0,75566$, $z = 0,8722$) [79]. En raison de différentes longueurs des liaisons cation-anion (Cu-S, Zn-S, Sn-S) de l'anion sont décalées à partir du milieu des tétraèdres anion (XA_2BC) et donc le tétraèdre est déformé. La distorsion peut aussi être exprimée par les angles des liaisons cation-anion-cation. Ils diffèrent sensiblement de la valeur idéale ($109,47^\circ$), alors que la Cu-S-Sn et les angles de Zn-S-Sn sont plus petits et les angles Cu-S-Zn et Cu-S-Cu sont plus grands que la valeur idéale (figure.I.17).

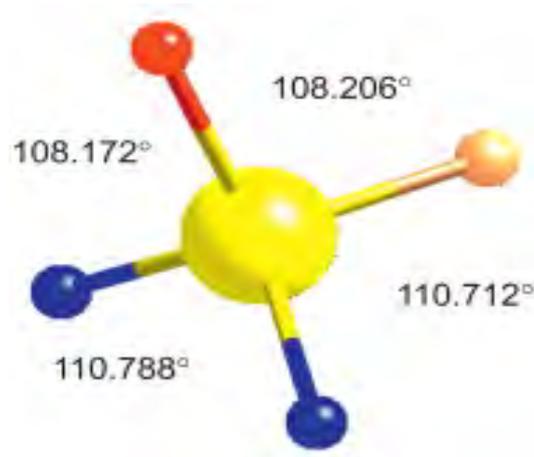


Figure I.17: Les angles de liaison cation-anion-cation dans le tétraèdre anion de CZTS dans la structure de type kesterite [79].

En outre, des modifications de la structure tétragonale de type kesterite peuvent être considérées [31], qui appartiennent à des groupes d'espace $P42c$, $P421c$ et $P2$. Les modifications se limitent à l'échange de deux ions dans le sous-réseau cationique. Pour les premiers atomes de Cu et Zn ($P42c$) dans la couche $z=1/4$ sont échangés. Dans la seconde modification ($P421m$) les atomes de Cu et Zn sont échangés entre les deux couches pour obtenir des couches complètes Zn et Cu à $z=1/4$ et $3/4$. Le dernier ($P2$), un atome de Cu à $z=1/2$ est échangé avec l'atome de Zn à $z=3/4$. Cette reprise de la structure type stannite au niveau des couches $z=1/2$ et $3/4$, mais elle maintient la structure de type kesterite dans les deux autres couches (c à d) un trouble au sein des couches de Cu-Zn à $z=1/4$ et $3/4$. Cette dernière provoque des défauts anti-site Cu Zn et Zn Cu). Hall et al. [80] ont décrit une distribution ordonnée des cations, tandis que Schorr et al. [86] ont observé l'existence d'une trouble Cu/Zn sur les sites structurelles 2c et 2d. La CZTS est un potentiel matériel photovoltaïque, les résultats théoriques de Paier [98] ont permis de prédire que la structure de type kesterite à symétrie $I4$ étant la plus stable, éventuellement associée au trouble de cations dans la couche de Cu-Zn. Une distribution désordonnée des cations peut causer des défauts ponctuels (lacunes et défauts anti-site) et donc influence les propriétés électroniques de la matière. Ainsi, on peut s'attendre à ce que la distribution des cations, en particulier la Cu/Zn trouble qui peut causer des postes vacants et défauts anti-site, joue un rôle crucial aussi pour les composés de type kesterite. Selon la littérature $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) cristallise dans la structure de type stannite [99], avec Zn^{2+} localisée sur la 2a (0,0,0) et Cu^+ sur la position 4c (0,1/2,1/4) [93].

I.3.a.2 Les propriétés optiques

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

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

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

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 (α). L'énergie du gap est déterminée par plusieurs techniques de caractérisation, à savoir les spectres de transmission et de réflexion, l'électrorélectance et la photoluminescence. L'ensemble de ces techniques a montré que les transitions entre les bandes d'énergies peuvent être décrites par la relation suivante [100]:

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^n \dots\dots\dots (I-1)$$

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

Le tableau I.5 montre que la plupart des phases kesterite liées présentent une bande interdite directe dans la plage optimale pour la conversion photovoltaïque de l'énergie (sont toutes signalées à semi-conducteurs de type p). Malgré ce fait, relativement peu de ces composés ont été signalés dans des dispositifs réels de cellules solaires. En 1988, Ito et al. ont étudié les

propriétés électriques et optiques de CZTS, un matériau qui a tous les éléments de terre abondante et relativement non-toxique. Les composés CZTS ont été signalés à semi-conducteurs de type p à gap directe. En 2003, Seol et al. ont préparé des films minces CZTS par pulvérisation cathodique magnétron RF et ont indiqué que l'indice de réfraction est de 2,07, le coefficient d'absorption était d'environ 10^4 cm^{-1} , et que l'énergie du gap a été de 1,51 eV [24]. Actuellement, le rendement de conversion record de puissance pour le vide-déposé CZTS s'est amélioré à 6,8%. Les calculs théoriques prédisent que la configuration de plus basse énergie pour CZTSe (comme pour CZTS) est kesterite [51, 61], bien que la différence d'énergie entre kesterite et stannite est beaucoup plus faible pour le séléniure et le sulfure, ce qui suggère une plus forte tendance des séléniures d'intégrer des défauts d'empilement impliquant d'autres séquences en couches. Nous allons décrire tous les composés dans le $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ famille kesterite (CZTSSe), avec la reconnaissance que la vérification expérimentale de cette cession pour les échantillons à haut teneur en Se doivent encore être fournis. Les lacunes de bande de plusieurs kesterites et stannites étudiés plus à fond sont données dans le tableau I.5.

<i>Composé</i>	E_g (ev)	<i>Référence</i>
CZTS	1,5	[25, 31]
CZTS	1,49	[69, 97]
CZTS	1,46-1,51	[51, 61]
CZTSe	1,40-1,65	[84]
$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}_{2,4}\text{S}_{1,6})$	1.21	[79]
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	1.63	[79]
$\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$	1.52	[79]
$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	1.06	[84]
$\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$	0.96	[84]
$\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$	1.29	[84]

Tableau I.5: Les constantes de réseau et les lacunes de bande pour différentes structures.

I.3.a.3 propriétés électriques

Les principales caractéristiques électriques des matériaux semi-conducteurs résultent des déplacements des porteurs de charge sous l'effet d'un champ électrique, thermique ou magnétique (conductivité électrique, effet Hall, photoconductivité,...). Néanmoins, ces déplacements sont gouvernés par les collisions des porteurs de charge avec les ions, les impuretés ou les défauts du réseau cristallin. Le libre parcours moyen, qui caractérise la distance moyenne parcouru par un électron entre deux chocs successifs, est un paramètre important spécifique de l'état structural du matériau. Le comportement électrique dans les couches minces polycristallines des semi-conducteurs dépend fortement des surfaces délimitant les grains constituant la couche. Car, ces joints de grains sont des zones de grandes densités de défauts et d'impuretés. Ces zones forment des états énergétiques localisés, dans la bande interdite, capables de capturer et d'immobiliser les porteurs de charge. Ainsi que, l'accumulation de ces porteurs fait apparaître des barrières de potentiel au niveau des joints de grains. Cet effet devient important si la taille des grains est de moins d'un micron [101].

Le système CZTSSe a l'avantage de permettre le réglage de la bande interdite directe, en faisant varier le rapport S: Se, de près de 1 eV pour le composé séléniure pure à environ 1,5 eV pour le matériau sulfuré pur (gamme très utile pour l'énergie solaire terrestre éclairage). D'après les calculs de structure de bande, la bande supérieure de valence dans CZTSSe se compose des orbitales antiliantes Cu 3d et S (Se) 3p (4p), tandis que le bas de la bande de conduction se compose des orbitales antiliantes de Sn 5s et S (Se) 3p (4p). Dans ces calculs, l'atome de Zn n'affecte pas le maximum de la bande de valence ou la bande de conduction minimum [102]. Cependant, les calculs récents prédisent que la substitution Sn (pour cause de trouble ou de non-stœchiométrie) sur le site Zn peut créer un niveau préjudiciable profond dû à une transition IV \rightarrow II (c.-à-d. multivalence) à l'intérieur de la bande interdite [103]. Notez que certains premiers rapports de la bande interdite du composé séléniure pure indiquent des lacunes de bande $\geq 1,4$ eV, une valeur très proche de la valeur bande interdite pour CZTS [84, 95, 104]. On peut supposer que cette valeur plutôt haute de la bande interdite pour CZTSe peut être attribuée à ZnSe ou autres phases d'impureté, qui peuvent être difficiles à distinguer, par diffraction des rayons X [95]. Les propriétés électriques des composés CZTSSe sont présentées au tableau I.6 pour les films préparés à l'aide de diverses méthodes, telles que la pulvérisation cathodique, co-évaporation et dépôt par spray ultrasonique. Si la mobilité des porteurs minoritaires est un paramètre plus pertinent pour la performance photovoltaïque, les mobilités de Hall signalé sont encore attendues pour tenir compte de la qualité du film [105].

En général, ces films sont préparés sur des substrats isolants pour empêcher la conduction parallèle dans les mesures de Hall. Ainsi, les propriétés électriques rapportées peuvent ne pas refléter. La caractérisation électrique, y compris la mobilité et la densité de porteurs, sont donc toujours un besoin dans le domaine CZTSSe, avec une attention particulière étant prise que les films soient monophasés et déposés dans la même configuration que celle utilisée dans les différentes méthodes.

Composé	Densité de porteur (cm ³)	Mobilité (cm ² /Vs)	Résistivité (Ω cm)	Références
CZTS	8.2×10 ¹⁸	6.3	0.16	[51]
CZTS	8.0×10 ¹⁸	6.0	0.13	[64]
CZTS	>5×10 ¹⁹	< 0.1	> 1.3	[26]
CZTS			0.02 – 2	[25]
CZTSe	2.1×10 ¹⁷	39.7	0.74	[106]
CZTSe			0.1 – 0.8	[106]

Tableau I.6: Les propriétés électriques des composés CZTSSe

Chapitre II

*Elaboration des couches
minces de CZTS par spray
pyrolytique*

Dans ce chapitre nous citons les différentes méthodes de dépôt des couches minces et nous portons un intérêt particulier à la technique de déposition que nous avons utilisé pour élaborer les CZTS, en l'occurrence celle d'un spray pyrolytique par ultrason. Nous décrivons aussi les diverses méthodes adoptées pour les caractérisations de leurs propriétés Structurales, optiques, et électriques.

II.A Elaboration des couches minces de CZTS par spray pyrolytique

Dans les pays en voie de développement, il est plus important d'élaborer des produits peu coûteux et de qualité moyenne que des produits de haute qualité et de coût élevé. La fabrication de cellules solaires par spray rentre dans cette première catégorie. Cette technique permet la fabrication de cellules solaires à grande échelle tout en maintenant un coût de production assez bas. Les cellules à haut rendement par contre nécessitent une technologie et des équipements onéreux qui rendent prohibitifs leur utilisation à l'échelle industrielle.

II.A.1 Choix de la technique de dépôt

La technique de Spray ultrasonique est basée sur l'exploitation de l'énergie des ondes acoustiques de haute fréquence (les ultrasons) pour fractionner un écoulement continu d'un liquide en une multitude de petites gouttelettes (nuage) de tailles uniformes qui sortent du bec sous forme d'un jet. Les pulvérisateurs destinés à fonctionner à des fréquences relativement faibles (quelques dizaines de KHz) consistent en deux éléments piézoélectriques, générateurs de vibrations mécaniques, fixés entre un support et un amplificateur d'amplitude des vibrations [107].

II.A.2 Montage expérimental utilisé

Il s'agit d'un bâti réalisé au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université Mentouri de Constantine. Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications de façon à réaliser des films minces, relativement homogènes, Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la figure II.1. Bien que le système soit fonctionnel son amélioration reste une préoccupation majeure de notre équipe.

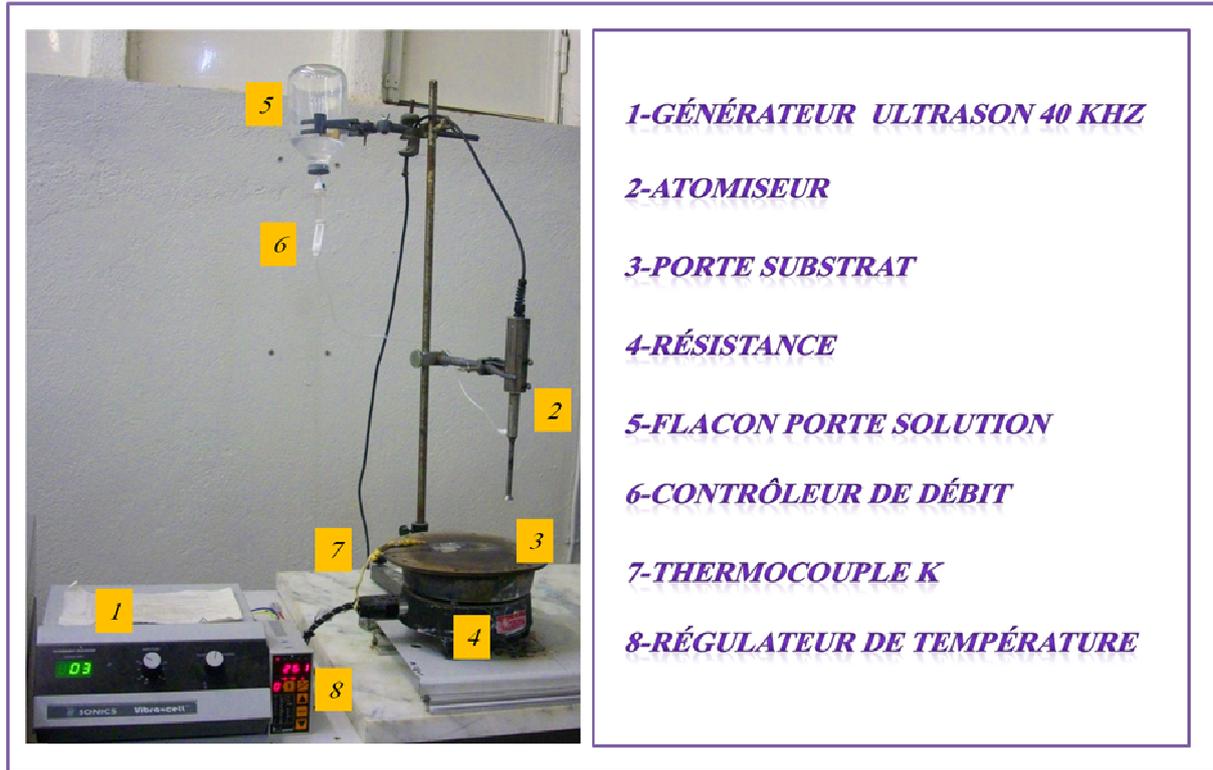


Figure II.1: Photo du dispositif de dépôt de couches minces par la technique de Spray Ultrasonique (LCMI).

II.A.2.a Rôle des éléments du montage dans le processus de dépôt

L'objectif de notre travail est tout d'abord la réalisation d'un système de dépôt de couches minces par la technique de spray ultrasonique et son optimisation par l'étude des effets des conditions opératoires externes de dépôt sur la qualité des films.

Les principaux éléments du montage sont :

- **Un porte substrat** : c'est un plateau en acier de diamètre 25cm, chauffé par effet joule, dont la température peut être réglée à l'aide d'un régulateur de température numérique qui est relié à un thermocouple de surface de type NiCr/Ni. La température consigne peut être fixée à une valeur de la température ambiante jusqu'à 360°C.
- **Un flacon porte solution** : c'est un petit réservoir de la solution source qui alimente, par gravité, un atomiseur ultrasonique avec un faible débit qui peut être contrôlé.
- **Un générateur à ultrason d'une fréquence de 40 KHz** : il permet de transformer la solution au niveau de l'atomiseur en un jet de gouttelettes très fines de 40 μm de diamètre moyen, placé sur un support à hauteur réglable afin de contrôler la distance bec-substrat.

Dans notre travail, nous avons utilisé cinq types de solution source : L'Acétate de Zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$) et le Chlorure de Zinc ($ZnCl_2 \cdot 2H_2O$), Le Chlorure d'étain ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$), le Chlorure de Cuivre ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$), Thiourée $SC(NH_2)_2$.

II.A.2.b Paramètres modulables de déposition

Les paramètres expérimentaux qui sont modulables et qui peuvent influencer la cinétique de croissance des couches et par conséquent influent sur leurs diverses propriétés.

La méthode spray ultrasonique est un processus de dépôt qui dépend des diverses conditions telles que, les propriétés physico-chimiques du précurseur fluide (ρ, μ, σ, \dots), le type de la solution source, le temps de dépôts, la température du substrat. Néanmoins, et pour la même solution chimique, la température de substrat et le temps de dépôt restent les principaux paramètres influents sur la qualité de la couche. Dans cette technique la taille moyenne des gouttelettes pulvérisées, le contrôle du flux de matière, relativement peu précis et difficile à ajuster, permet d'uniformiser le flux de matière qui arrive sur la surface du substrat [108]. L'optimisation de ces paramètres c'est trouver un compromis de tous.

II.A.3 Préparation des substrats

II.A.3.a Choix du substrat de dépôt

Les couches de CZTS sont déposées sur des substrats en verre, le choix du verre comme substrat de dépôt repose sur les caractéristiques optique (transparence) structurale et électrique du substrat et pour des raisons économiques, tandis que celles en silicium monocristallin pour l'étude des propriétés électriques et optiques.

i) Substrats en verre

Les substrats sont des lames de verre présentent une résistivité de $10^{13} \Omega \cdot cm$. Les substrats de verre sont découpés sous forme de rectangles de dimensions de ($4 \times 2 \text{ cm}^2$) environ à l'aide d'un stylo à pointe en diamant. Ce choix de verre est dû aux avantages cités ci-dessus.

ii) Substrats en silicium monocristallin

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

La qualité du dépôt et, par suite, celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état de surface du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante, puisque les couches habituellement n'adhèrent pas bien aux surfaces "sales", il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, même à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante) [20].

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

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

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

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

II.A.4 Préparation des solutions (précurseur)

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) des couches minces ont été préparées par la technique de pulvérisation (spray) à partir d'une solution contenant de l'acétate de Zinc ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) avec (0,005 M), Chlorure de Zinc ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (0,005 M) comme source de zinc pour les deux solutions, Chlorure d'étain ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (0,005 M), le Chlorure de Cuivre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (0,01 M) et Thiourée $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (0,04 M) comme matériau source que nous avons dissous dans du méthanol avec une concentration de (0,2375 mole/l). Thiourée en excès a été entreprise afin de compenser la perte de soufre lors de la pyrolyse [9].

Pour optimiser les conditions de synthèse des films $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), deux séries d'expériences sont réalisées. Dans chaque série, la température du substrat a été changé de 280°C à 360°C ($T_s = 280^\circ\text{C}, 300^\circ\text{C}, 320^\circ\text{C}, 340^\circ\text{C}, 360^\circ\text{C}$) et la durée pulvérisé a été fixée au 45mn dans la première série et à 75mn dans la deuxième série.

II.A.5 Déposition de la couche CZTS

La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions. L'opération expérimentale se présente en plusieurs étapes :

On place le porte substrat au dessus d'une résistance électrique dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température. Pour éviter le choc thermique des substrats, le porte substrat est chauffé progressivement de la température ambiante jusqu'à la température préconisée (entre 280-360)°C pour les dépôts. Lorsque cette dernière est atteinte, on fixe le débit de la solution, l'amplitude de la fréquence (40 KHz) de l'onde sonore et le type de pulsation. Dans notre travail nous avons utilisé des pulsations continues.

Des gouttelettes très fines de la solution sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant et les produits volatiles s'évaporent en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince.

A la fin du processus de dépôt, effectué selon des conditions expérimentales choisies, on arrête le chauffage et on laisse les échantillons se refroidir lentement au dessus du porte substrat jusqu'à la température ambiante, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser le verre. Ensuite, on récupère les échantillons pour effectuer les caractérisations nécessaires.

II.B Méthodes de caractérisation des films CZTS

II.B.1 Introduction

Le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des films CZTS déposés sur des substrats en verre, par spray ultrasonique. Dans ce but, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, qui permettent d'observer et d'optimiser l'influence de plusieurs facteurs de dépôt tels que : La source chimique du précurseur, la température de dépôt, le temps de dépôt, la distance bec-échantillon... etc. C'est dans ce contexte que ces couches de CZTS ont été analysées par les différentes méthodes de caractérisation suivantes :

- ❖ l'ellipsométrie pour l'étude des propriétés optiques et l'estimation des épaisseurs.
- ❖ La diffraction des rayons X (DRX) pour l'étude structurale et l'évaluation des contraintes.

❖ La spectroscopie UV-visible pour la mesure de la transmittance dans la gamme de longueur d'onde [200-1400] nm et d'en déduire la valeur du gap optique.

❖ La technique des deux pointes pour les mesures électriques [I(V), ρ , E_a].

Nous présentons, en détail, ces différentes techniques de caractérisation.

II.B.2 Mesure de l'épaisseur

II.B.2.a Ellipsométrie

L'Ellipsométrie (figure II.2) est une technique d'analyse optique qui repose sur l'interaction d'un faisceau laser avec la surface de l'échantillon. L'appareil est constituée d'une source à laser (He-Ne ; $\lambda=6328\text{\AA}$), d'un polariseur, d'un analyseur, un compensateur, un filtre et un détecteur. On peut fixer l'angle d'incidence du faisceau laser à 30,50, ou 70°. Une fois l'appareil est mis en marche, on fixe les bras du polariseur et de l'analyseur sur l'angle 70°, puis on déplace l'échantillon pour que le rayon réfléchi soit bien centré sur l'orifice de l'analyseur, on manœuvre les tambours du polariseur et de l'analyseur pour avoir une extinction maximale du rayon réfléchi au niveau du détecteur, et on relève les azimuts de l'appareil, un logiciel (ELIPSO-AUTOST) est utilisé pour calculer l'épaisseur de la couche et son indice de réfraction [109].

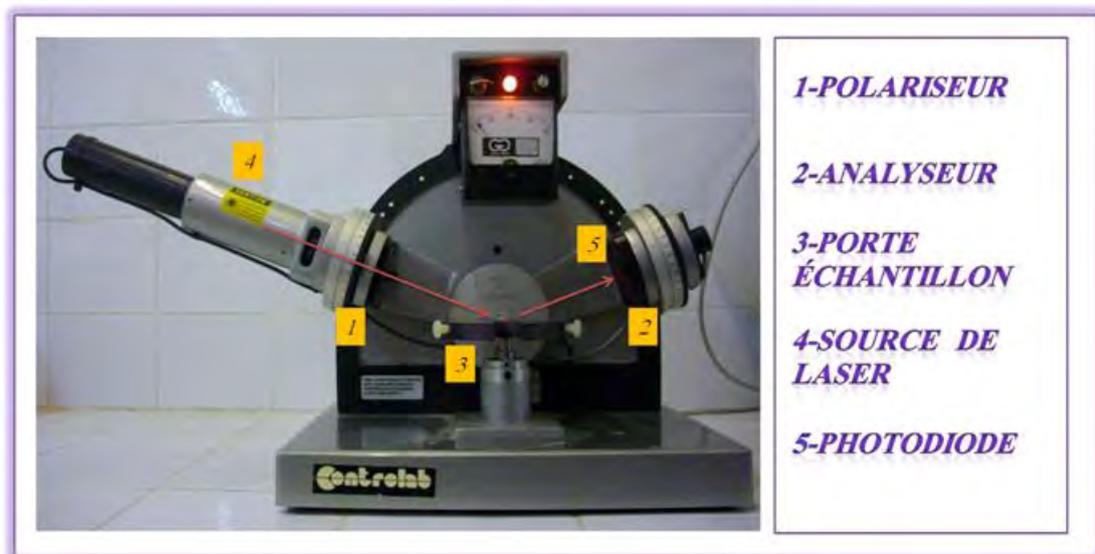


Figure II.2: Ellipsomètre de type Controlab (He-Ne $\lambda=6328\text{\AA}$).

II.B.3 Caractérisation structurale

Cette étude faite par la diffraction des rayons X a pour but de préciser la structure et les directions de croissance cristallographiques des couches, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Elle doit aussi permettre d'examiner l'état des contraintes dans les dépôts.

II.B.3.a Diffraction des rayons X (DRX)

La découverte des rayons X a été faite par Wilhelm Conrad Röntgen en 1895. Ce moyen de caractérisation est souvent utilisé afin de connaître le degré de cristallinité d'un matériau et pouvoir montrer la direction de croissance cristallographique préférentielle des grains constituant la matière.

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode privilégiée pour caractériser les couches minces. Faciles à mettre en œuvre et non destructive, la technique utilisée dans l'étude cristallographique des solides ayant des structures ordonnées (cristaux) provoquent un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées [109].

Principe d'analyse

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (figure II.3). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés

L'interaction des rayons X avec la matière entraîne une diffusion cohérente qui est caractérisée par le fait que [110,111]:

- le champ électromagnétique des RX incidents fait vibrer les électrons des atomes du cristal.
- chaque atome devient alors une source de rayons de même longueur d'onde que les RX incidents. et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

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

Avec :

$d_{(hkl)}$: Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réfraction.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

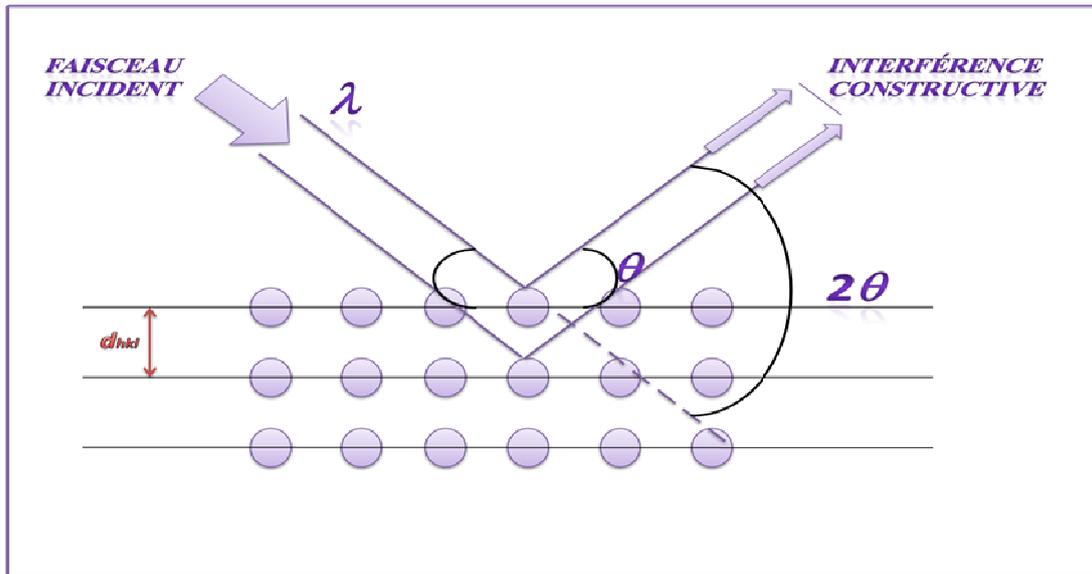


Figure II.3: Famille de plans cristallins en condition de Bragg

La relation de Bragg comporte trois paramètres : d_{hkl} , θ et λ . Le terme d_{hkl} est déterminé par la nature du matériau. Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux autres est nécessairement fixé, l'autre étant nécessairement variable. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des RX [20] :

- θ fixé, λ variable : la méthode de LAUE.
- λ fixé, θ variable : la méthode du cristal tournant et la méthode des poudres.

Nos spectres de DRX sont effectués à l'aide d'un goniomètre θ - 2θ (BRUKER – AXS type D8) et en utilisant pour la radiation X la raie K_{α} d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{Cu K_{\alpha}} = 1,54056 \text{ \AA}$). Les conditions initiales utilisées dans le diffractomètre pour caractériser nos échantillons sont :

$$2\theta_{hkl} \text{ de } 20^{\circ} \text{ à } 60^{\circ}, V = 40 \text{ KV}, I = 30 \text{ mA} \text{ et le pas est } 0,003 (^{\circ}/S).$$

Le schéma de l'appareillage est présenté dans la figure II.4

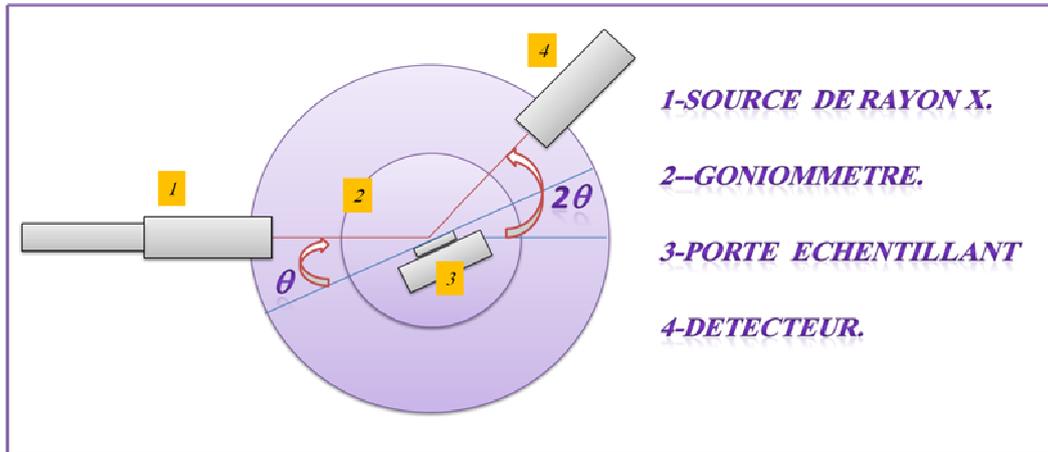


Figure II.4: Principe d'une diffraction à deux cercles

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal en utilisant la méthode de diffraction à deux cercles, on obtient un diffractogramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection 2θ . La mesure des angles de diffraction permet d'accéder aisément aux distances interréticulaires et de mettre en évidence les orientations cristallines préférentielles.

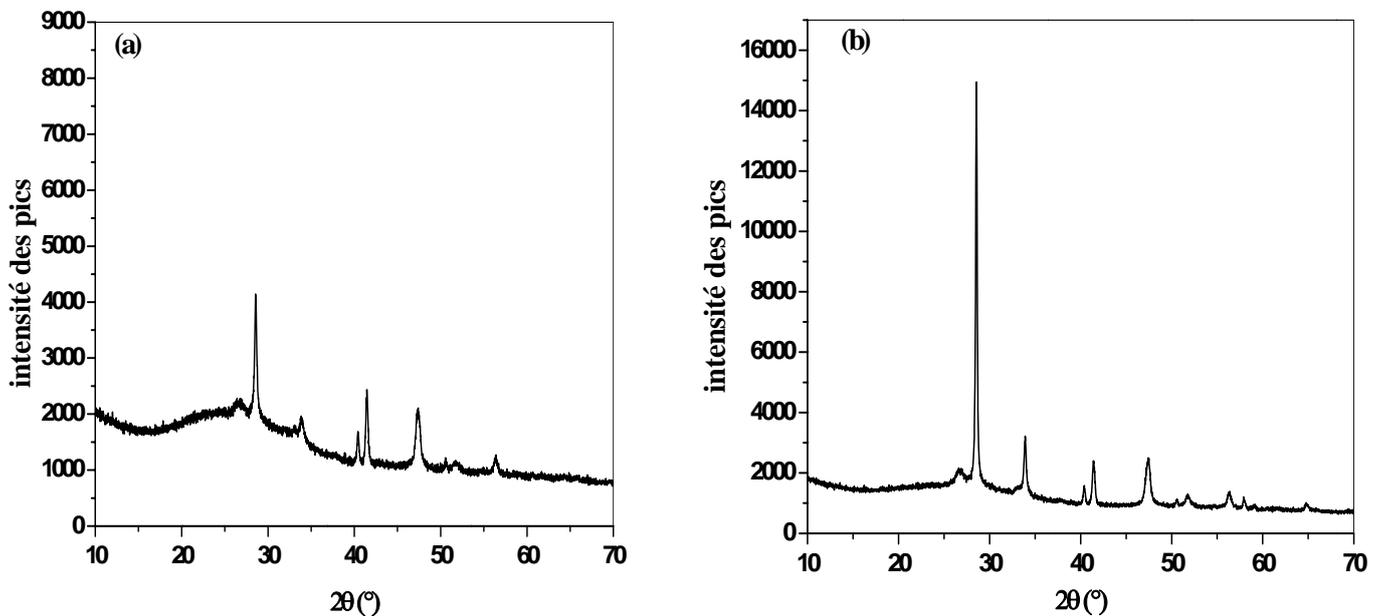


Figure II.5: Spectres de diffraction des rayons X des couches $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ déposées avec à 340°C

(a): 45mn

(b): 75mn.

II.B.4 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. 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 de la couche.

II.B.4.a Spectroscopie UV-Visible

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueurs d'ondes dans lequel les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II.7, par lequel nous avons pu tracer des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-Visible et proche de l'infrarouge. En exploitant ces courbes, il est possible et dans certains cas d'estimer l'épaisseur de la couche, de déterminer ses caractéristiques optiques; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite, l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [115-116].

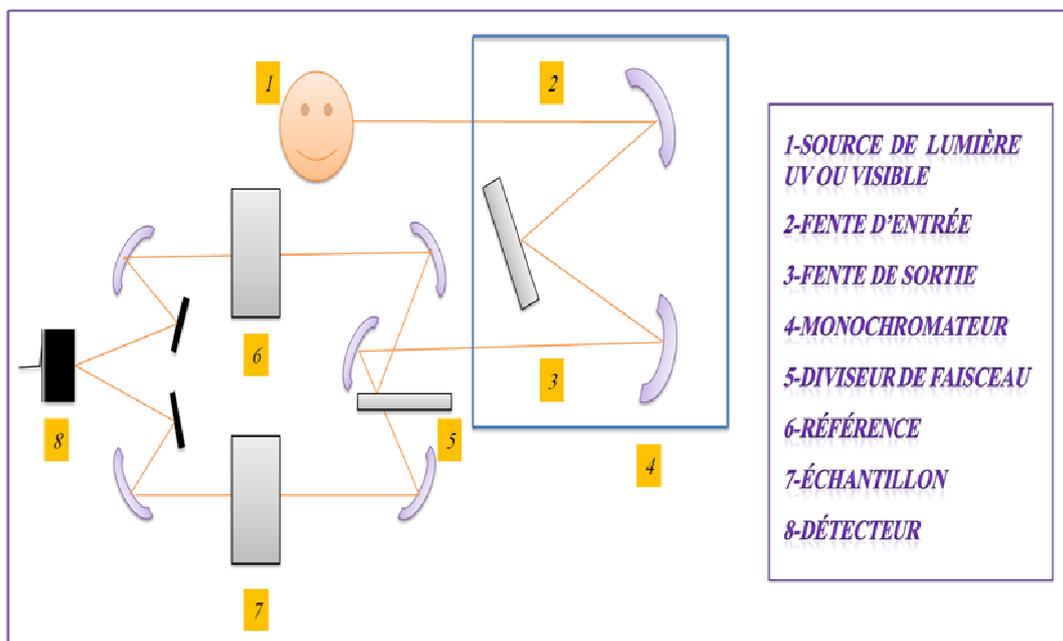


Figure II.7: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

II.B.4.b Mesures des propriétés optiques

L'un des aspects important d'une caractérisation de couche mince est l'étude de ses propriétés optiques (la transmittance, le gap d'énergie, énergie d'Urbach). Pour cela, ces propriétés optiques du CZTS ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis de transmission de type (UV-3101 PC-SHIMADZU) à double faisceaux, l'un pour la référence (le verre : parce qu'il n'absorbe pas la lumière dans le domaine spectral), l'autre pour l'échantillon (le verre + la couche mince de CZTS), la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 300$ à 2500 nm avec une résolution de 5 nm .

Les spectres obtenus donnent la variation relative de la transmittance $T(\%)$ de la couche en fonction de la longueur d'onde $\lambda \text{ (nm)}$. Nous avons rapporté sur la figure II.8 une allure typique d'un spectre de transmittance de l'un de nos films.

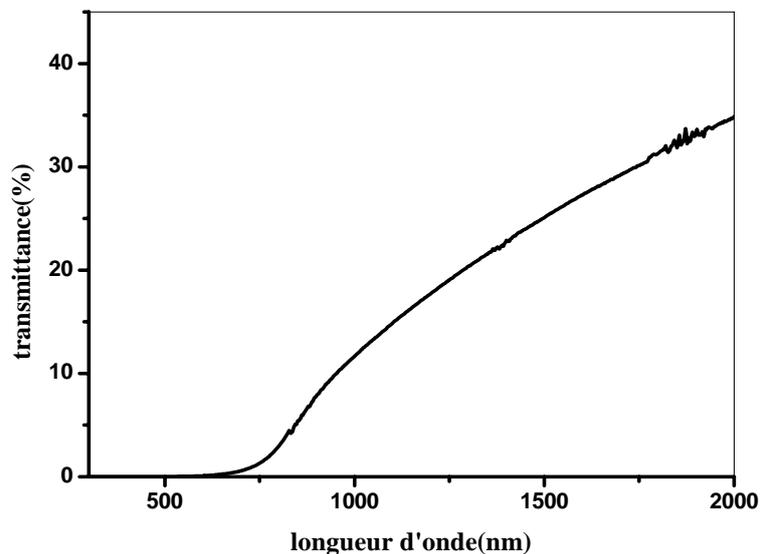


Figure II.8: Spectre typique de transmittance d'une couche mince de CZTS déposée à 340°C avec un temps de dépôt de 75 mn

II.B.4.b.1 Détermination du coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmission d'une couche on peut calculer le coefficient d'absorption α et le coefficient d'extinction k du matériau qui la constitue, telle que T est la transmission ou la transmittance, α est le coefficient d'absorption du film, λ est la longueur d'onde de la lumière incidente, n et s sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement et d est l'épaisseur de film.

Pour déterminer le coefficient d'absorption (α), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer ou souvent appelée tout simplement ; la loi de Beer [117]:

$$T = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots (II.4)$$

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad \text{Et} \quad k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots\dots\dots (II.5)$$

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

Cette relation approximative est établie, en négligeant la réflexion à toutes les interfaces; air/couche, air/substrat et couche/substrat [118]. Connaissant l'épaisseur de la couche d il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie.

II.B.4.b.2 Energie d'Urbach

Dans les matériaux cristallins, l'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est une bande interdite. Lorsque des variations de distance interatomique, de longueurs ou d'angle de liaison, se produisent dans le matériau, il y a apparition de ce qu'on appelle un « désordre ». Dans ce cas, les bords de bande décrits dans le cas de réseaux cristallins et délimités par E_v et E_c peuvent disparaître. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite dans la bande de valence et la bande de conduction. Pour les énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus. Lorsque le désordre devient trop important, les queues peuvent s'empiéter. Il a été défini alors la notion de paramètre d'Urbach qui correspond à la largeur de la bande localisée près des bandes de conduction ou de valence [119].

II.B.4.b.3 Détermination de la largeur de la bande interdite

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du CZTS, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante [119-120] :

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2} \dots\dots\dots (II.6)$$

A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon

$$E = h\nu \text{ (sachant que : } h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})} \text{)} \text{ et que l'on extrapole la partie linéaire de } \alpha^2$$

jusqu' à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g .

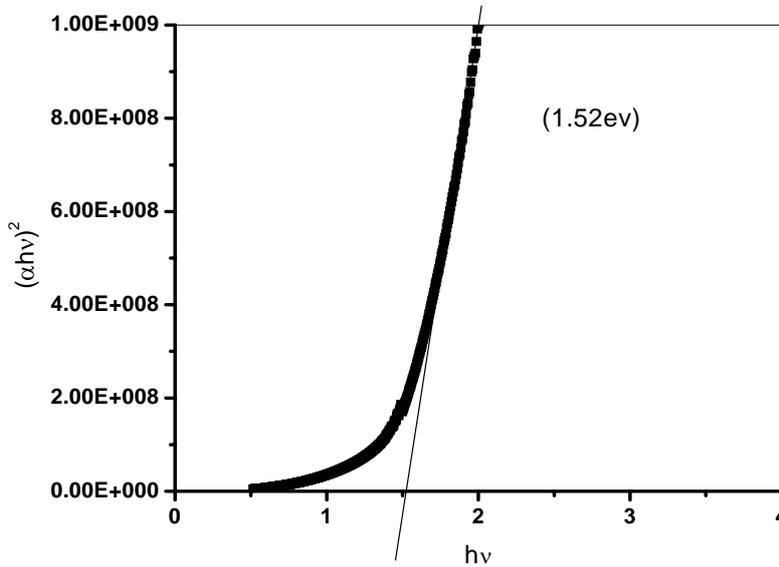


Figure II.9: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de CZTS déposée à 340°C avec un temps de dépôt de 75mn

II.B.4.b.4 Détermination de l'énergie d'Urbach

Un autre paramètre important qui caractérise le désordre du matériau est l'énergie de queue d'Urbach. D'après la loi d'Urbach l'expression du coefficient d'absorption est de la forme [121]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \dots\dots\dots (II.7)$$

En traçant $\ln\alpha$ en fonction de $h\nu$ (fig. II.7.d), on peut accéder à la détermination de la valeur de E_{00} :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \dots\dots\dots (II.8)$$

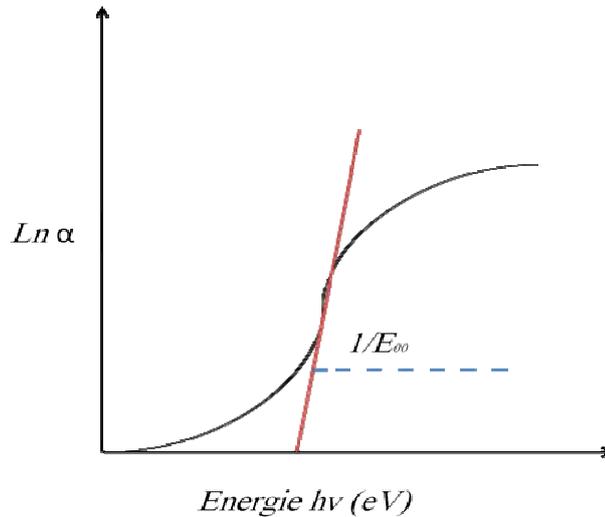


Figure II.10: Courbe typique de la détermination du désordre par l'extrapolation à partir de la variation de $\ln \alpha$ en fonction de $h\nu$.

II.B.5 Caractérisation électrique

Pour calculer la résistivité de nos échantillons nous avons utilisé la méthode des deux pointes. Cette méthode basée sur la loi d'Ohm, utilise la mesure d'un courant électrique traversant la couche CZTS générée par l'application d'une différence de potentiel aux bornes de l'échantillon.

II.B.5.a Technique des deux pointes

La caractérisation électrique de la couche intrinsèque nécessite, dans le cas le plus simple, deux électrodes métalliques entre lesquelles un champ électrique externe oriente les porteurs vers une direction bien déterminée en utilisant un substrat résistif. Le résultat est un courant de conduction qui varie en fonction de la tension de polarisation appliquée entre les électrodes. Ces dernières, dans un même plan, donnent une structure appelée "coplanaire". Si les électrodes sont intercalées par une ou plusieurs couches, la structure résultante est appelée "sandwich". Dans notre caractérisation, nous avons utilisé la structure coplanaire. Sur un substrat en verre, nous avons déposé par pulvérisation deux électrodes métalliques en or séparées par une distance inter électrodes de l'ordre de millimètre (figure .a et b). Ces dépôts d'or ont été effectués à l'aide d'un pulvérisateur (Edward sputter coter S 150B). Une tension variable (U) appliquée sur l'échantillon créant ainsi un courant (I) mesuré à l'aide d'un KEITHLEY 617 qui permet de mesurer des faibles courants.

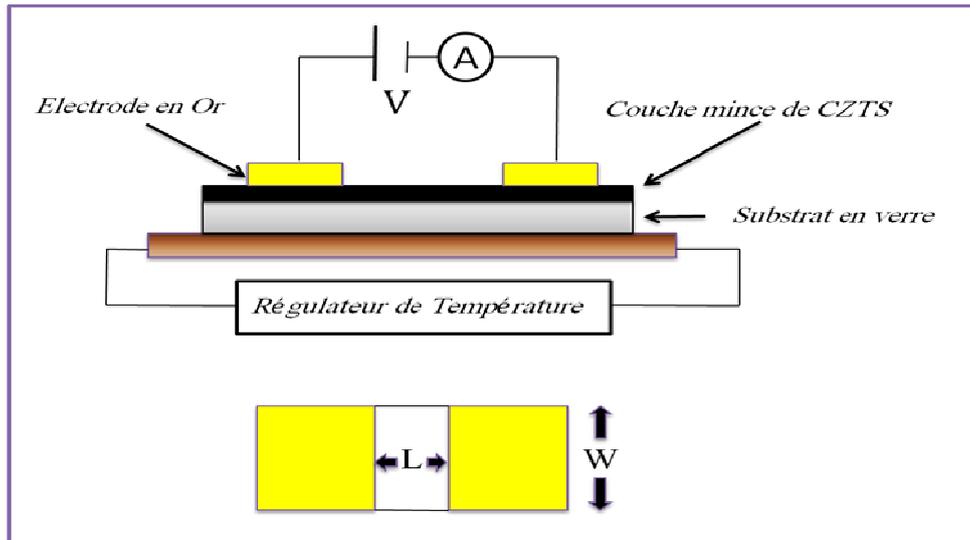


Figure II.11: Schéma du principe de mesure électrique par la technique des deux points.

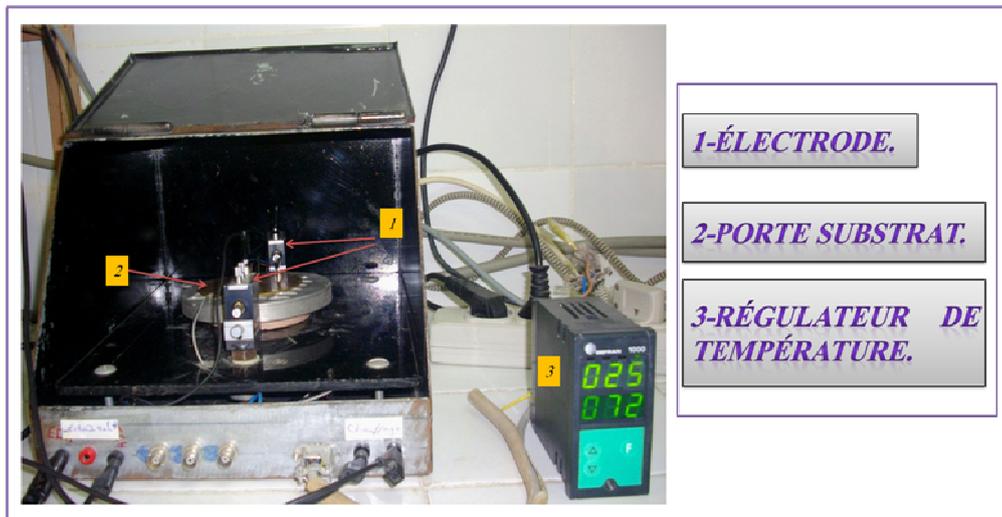


Figure II.12: Système des deux points, réalisé au LCMI (Université de Constantine).

II.B.5.b Détermination des caractéristiques électriques

II.B.5.b.1 Mesure de la conductivité électrique

Les mesures électriques que nous avons effectuées sont principalement des caractéristiques courant-tension ($I=f(V)$). En variant la tension de polarisation de 0-7V le courant qui circule dans l'échantillon est mesuré à l'aide d'un pico-ampèremètre (KEITHLEY 617).

La mesure de la pente de la caractéristique courant- tension conduit à la valeur de résistance, à partir de la loi d'ohm :

$$V = R. I \dots\dots\dots (II.9)$$

Cette loi représente une variation linéaire entre le courant et la tension (contact ohmique).

Tenant compte de la géométrie (distance inter-électrodes L , l'épaisseur d et la section de la couche S), la résistance des échantillons est donnée par :

$$R = \rho \left(\frac{L}{S} \right) = \rho \left(\frac{L}{w \cdot d} \right) = \left(\frac{1}{\sigma} \right) \left(\frac{L}{w \cdot d} \right) \dots\dots (II.10)$$

Donc à partir de la caractéristique ohmique $I = f(U)$, on peut déduire la conductivité σ à des différentes températures (fig.). La conductivité est donnée par l'expression suivante (pour chaque température) :

$$\sigma = \left(\frac{1}{R} \right) \left(\frac{L}{w \cdot d} \right) \dots\dots (II.11)$$

σ : la conductivité électrique du film.

R : la résistance.

$W ; d ; L$: la largeur de l'électrode, épaisseur du film à caractériser et distance entre les deux électrodes respectivement.

S : la section de la couche conductrice.

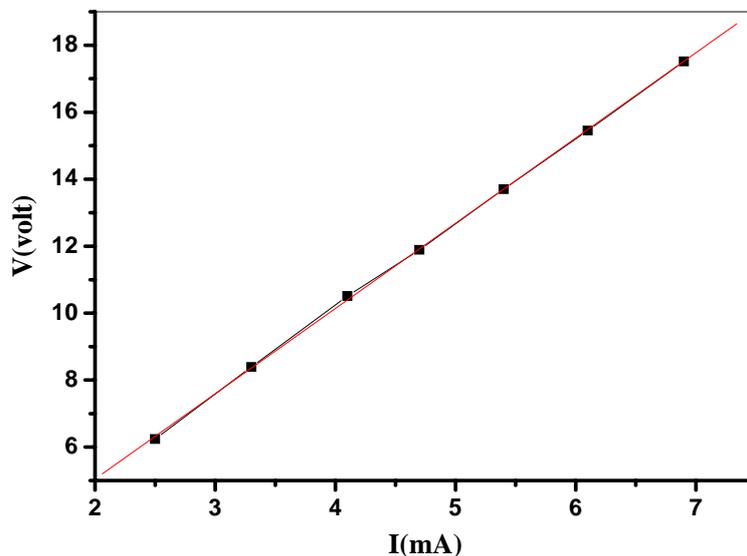


Figure II.13: Exemple d'une caractéristique courant- tension, pour la détermination de la résistance électrique du film. CZTS déposée à 340°C avec un temps de dépôt de 75mn

Chapitre III

Résultats et Discussions

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de notre travail expérimental portant sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ déposées par la technique de spray ultrasonique. L'objectif visé s'étale aussi à l'étude des influences de la température de substrat, du temps de dépôt et de la nature du précurseur (solution source) sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des films élaborés.

III Elaboration des couches CZTS par spray pyrolytique.

Le but de notre travail consiste à synthétiser un nouveau matériau, en couches minces, qui entre comme couche absorbante dans la fabrication des cellules photovoltaïques à haut rendement de conversion, en l'occurrence les couches dites CZTS. La seconde étape consiste à optimiser les conditions de déposition pour améliorer la qualité des films. Pour réaliser cela, nous avons focalisé notre travail sur l'exploration des conditions expérimentales suivantes : Etude de l'effet de la source de Zinc sur le matériau, l'influence de la température du substrat et enfin le temps de dépôt. Nous avons divisé nos échantillons en deux séries selon la source précurseur du zinc: acétate ou chlorure de zinc. Nous rappelons que le choix des concentrations des composés chimiques dans la solution est basé sur la composition du film. Nous signalons qu'un excès dans la concentration du soufre est rajouté volontairement car une grande quantité sera volatilisée avec les vapeurs lors de la réaction pyrolytique [25].

III.1 Solutions chimiques des précurseurs :

III.1.a Chlorure de Zinc comme source (série 1):

La première série est constituée de huit échantillons élaborés à partir d'une solution de méthanol dans laquelle nous avons dissout, avec des concentrations fixes, les produits chimiques sources des divers composés constituant la couche comme indiqué sur le tableau.III.1:

Précurseur	Chlorure de cuivre ($\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$)	Chlorure de zinc ($\text{ZnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$)	Chlorure d'étain ($\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$)	Thiourée $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	Méthanol CH_4O
Produit	$\Rightarrow\mathbf{C}$	$\Rightarrow\mathbf{Z}$	$\Rightarrow\mathbf{T}$	$\Rightarrow\mathbf{S}$	
molarité	0.010M	0.005M	0.005M	0.040M	0.247M

Tableau III.1: Les produits chimiques sources dans la solution précurseur utilisée dans l'élaboration de la série 1 de CZTS.

Pour chaque cas les couches de CZTS sont simultanément déposées sur des substrats en verre et des substrats en silicium avec les conditions expérimentales suivantes : Tout en gardant les mêmes concentrations (molarité) comme il est indiqué sur le tableau 3.1, la température de substrat a été variée de 280°C jusqu'à 360°C avec un pas de 20°C, soit 5 échantillons. De plus, et pour chaque cas, nous avons effectué deux temps différents 45 mn et 75 mn. Le nombre total de cette série est de 10 échantillons.

III.1.b Acétate de Zinc comme source (série 2):

Dans cette deuxième série nous avons substitué le chlorure de Zinc par l'acétate de Zinc tout en gardant la même molarité, les mêmes précurseurs ainsi que les mêmes conditions opératoires que ceux de la précédente. Elle est constituée de dix échantillons élaborés à partir d'une solution de méthanol dans laquelle nous avons dissout, avec des concentrations fixes, les produits chimiques sources des divers composés constituant la couche comme indiqué sur le tableau.III.2:

Précurseur	Chlorure de cuivre (CuCl ₂ , 2H ₂ O)	Acétate de Zinc (C ₄ H ₆ O ₄ Zn,2H ₂ O)	Chlorure d'étain (SnCl ₂ , 2H ₂ O)	Thiourilé CS(NH ₂) ₂	Méthanol CH ₄ O
Produit	⇒C	⇒Z	⇒T	⇒S	
molarité	0.010M	0.005M	0.005M	0.040M	0.247M

Tableau III.2: Les produits chimiques sources dans la solution précurseur utilisée dans l'élaboration de la série 2 de CZTS.

Après déposition par le procédé spray pyrolytique à ultrason, les films obtenus sous diverses conditions ont été caractérisés par différentes techniques. La diffraction des rayons X pour l'étude de la structure, la taille des grains et les contraintes. La transmission optique dans l'UV-visible pour la détermination des propriétés optiques fondamentales, en l'occurrence, le gap optique et l'indice de réfraction. Enfin, la technique des deux pointes pour la mesure de la conductivité électrique et l'énergie d'activation. Notons que ces différentes méthodes de caractérisations ont été développées dans le chapitre II.

III.2 Caractérisation structurale des couches CZTS par DRX:

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être faite par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction (DRX) de nos échantillons ont été obtenus grâce à un diffractomètre de type (Philips X' Pert) comme il a été mentionné dans le chapitre II. Pour l'analyse des spectres DRX et l'assignation des

diverses raies aux phases qui se sont constituées dans chaque film, nous avons rapportés dans l'annexe A, à partir de la bibliographie, un tableau récapitulatif qui rassemble et assigne les pics.

III.2.1 Cas de chlorure de zinc (série 1)

a) Couches CZTS élaborées pendant 45 mn:

La figure III.1.a montre les spectres DRX des échantillons de CZTS déposés à différentes températures de substrat ($T_s = 280^\circ\text{C}-360^\circ\text{C}$) relatifs à la première série. Le temps de dépôt, égale à 45 minutes, est maintenu constant durant le processus de dépôt. Nous remarquons sur les spectres DRX de nos films; la présence des pics de diffraction situés à 28.6° , 33.89° , 47.45° et 56° . En se basant sur les données des travaux [61, 122, 123], ces pics sont assignés au plan (112), (200), (220) et (312) respectivement et qui correspondent à la phase de CZTS. Nous notons que le pic situé à 33.89° est, selon les auteurs, sujet à deux assignations différentes. H. Katagiri et al. [27] ont rapporté qu'il s'agit de la phase CZTS, tandis que A. Weber et al. [67], ont plutôt assignés ceci à CTS. Cette imprécision dans l'identification exacte des différentes phases peut être expliquée par le fait que le matériau est, d'une part, un composé quaternaire et, d'autre part, relativement nouveau et mal connu. Cependant, la difficulté du problème réside donc dans le fait que la diffraction DRX n'arrive pas à discerner la structure. Ainsi, plusieurs auteurs ont rapporté, d'une manière spéculative dans la majorité des cas, que leurs films CZTS ont une structure kesterite et, de plus, elle est en bon accord avec les caractéristiques stœchiométrique du rapport avec la phase CZTS tétragonale [82]. Les résultats obtenus concernant les pics, leurs positions, les phases correspondantes etc.... sont en accord avec les résultats rapportés par plusieurs auteurs et en particulier [96]. En dehors de ces pics, on observe des intermédiaires binaires et ternaires qui adoptent une structure analogue de zinc-blende liées qui ont été détectés pour les impuretés telles que Cu_2SnS_3 , SnS_2 et ZnS [67, 123]. Une orientation préférentielle (112) a été observée pour tous les films déposés. Par ailleurs, des pics dus à l'orientation (114) se sont formés à des températures de substrat élevées (320°C et 340°C) montrant ainsi la formation de ZnS . Avec l'accroissement de la température de dépôt jusqu'à $T_s=360^\circ\text{C}$, on observe une réduction de certaines phases secondaires (Cu_xS , ZnS , Sn_xS) et une disparition d'autres phases (ZnSnO_3) [61], suggérant que les films CZTS s'approchent de la stœchiométrie avec l'augmentation de la température. Il est également important de noter que les phases supplémentaires d'oxydes (impureté ZnSnO_3) ont été identifiées dans les spectres de diffraction des rayons X des films obtenus à des températures de substrat inférieures à

300°C. Cela est dû à l'utilisation de la technique spray dont le processus de dépôt s'effectue à l'air libre. On observe un pic à $2\theta = 26,56^\circ$ qui augmente avec la température, avec un maximum à 340°C, et qui indique, selon [123], la présence de la phase sulfure de zinc (ZnS) sur le film mince CZTS. Par ailleurs, les résultats de [122] rapportent ce dernier pic à la phase sulfure de cuivre. La formation de la phase de sulfure de cuivre (CuS, Cu₂S) est souvent observée dans les films minces CZTS pendant le processus de pulvérisation, en particulier pour les échantillons riches en cuivre. Toutefois, A. Ennaoui [124] suggère que la phase de sulfure de cuivre peut être efficacement éliminée par augmentation de la température. A partir des spectres de la figure III.1.a, nous observons clairement qu'au-delà de 320°C, le film est pratiquement constitué d'une phase dominante (CZTS), traduite par les deux pics situés à 28,48° et 33,88°.

b) Couches CZTS élaborées pendant 75 mn:

La figure III.1.b montre les spectres de diffraction des rayons X des films CZTS synthétisés à différentes températures du substrat variant entre 280°C et 320°C tandis que le temps de dépôt a été maintenu constant égal à 75 minutes. Ces spectres de diffraction correspondent au plan (112) qui représente la structure kesterite du CZTS ainsi que (200), (004). Autrement dit, on obtient les mêmes phases secondaires que précédemment (temps de dépôt égale à 45 mn) relatives à $2\theta=26,61^\circ$. On observe que le film présentant la meilleure cristallinité a été obtenu à 320°C. Cependant, une trace de microcristalline ZnSnO₃ [61] a été observée à $T_s = 280^\circ\text{C}$. La présence de cette phase est probablement due à la cristallisation d'un amorphe l'oxyde d'étain de zinc qui est inclus dans le film comme une phase d'impureté lors du dépôt de pulvérisation, mais à faible température elle ne peut pas être sulfuré complètement en raison de la structure dense du film.

Mais la faible intensité des pics et l'écart considérable de la stœchiométrie de ces films suggèrent la possibilité de la présence des phases amorphes dans ces films. Les échantillons sont riches en zinc, ZnS peut être présente sous forme amorphe. Cette proposition pourrait être justifiée par le fait que les films déposés à $T_s = 320^\circ\text{C}$ montrent CZTS comme phase dominante. Ceci est probablement causé par l'amélioration de la cristallinité.

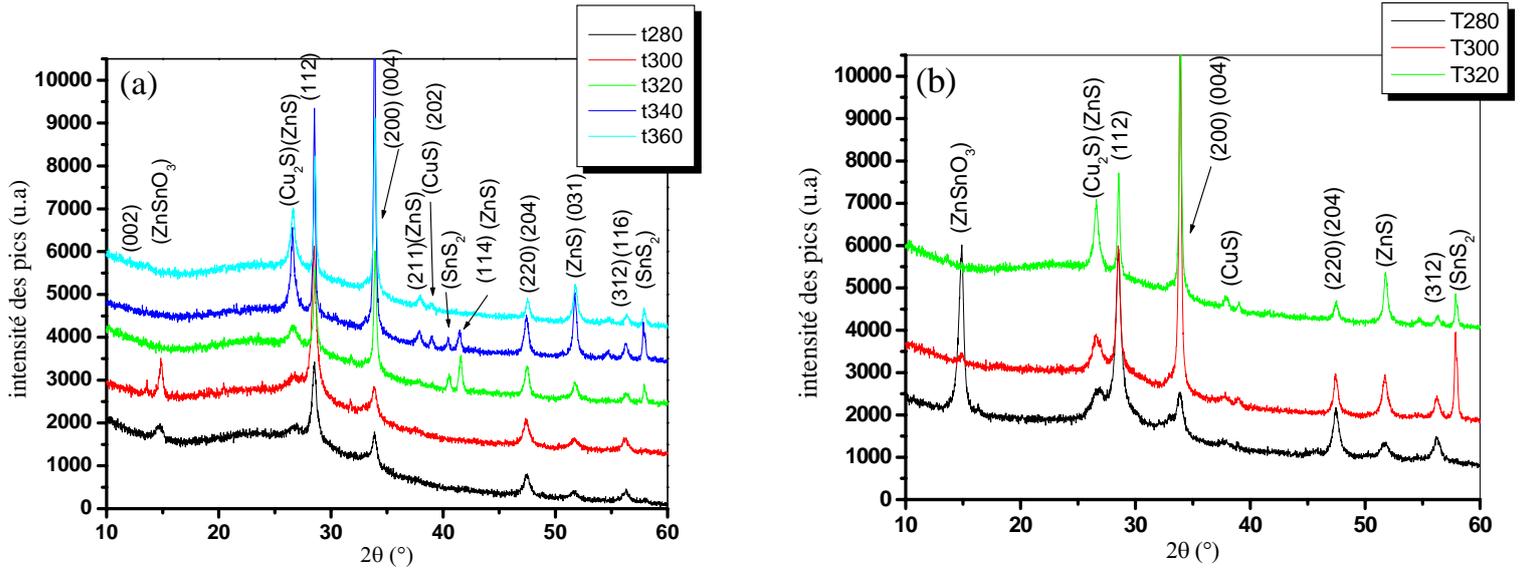


Figure III.1: Spectres de diffraction des rayons X des couches $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ déposées avec différentes températures de substrat pour deux temps de dépôt:

(a): 45mn et $T_s(280-360^\circ\text{C})$

(b): 75mn et $T_s=(280-360^\circ\text{C})$.

III.2.2 Cas de l'acétate de zinc

a) Couches CZTS élaborées pendant 45 mn:

Les spectres de diffraction des rayons X relatifs à la série des films CZTS déposés à différentes températures de substrat ($280-360^\circ\text{C}$) avec un pas de 20°C , tout en gardant un temps de déposition fixe $t=45\text{mn}$, sont présentés sur la figure.III.2.a. Dans le spectre des films déposés à $T_s=300^\circ\text{C}$ nous constatons l'apparition d'un nombre important de phases secondaires, avec des intensités relativement grandes, qui traduisent l'existence de CTS (200), CZTS (112, 220, 312), ainsi que d'autres phases binaires telles que Cu_xS et ZnS mais avec des intensités plus faibles. A partir des évolutions des spectres, la dominance de l'intensité de la raie (112) est clairement indiquée et qui correspond à la phase (CZTS). Ceci montre qu'il est possible de réaliser de bonnes couches absorbantes avec la méthode spray. On note que le spectre DRX du film déposé à $T_s=360^\circ\text{C}$ semble indiquer que le film a une seule phase dominante CZTS car, à part la présence des très faibles pics correspondant à Cu_xS , aucun autre pic relatif à une phase secondaire n'est décelé. Par ailleurs, la couche obtenue à 280°C est constituée d'une partie amorphe comme cela est indiqué par la bosse située dans le spectre pour les angles inférieurs à 35° . Pour l'ensemble des spectres représentés et leur comparaison avec les raies observées par N. Kamoun et al. [25], dans le domaine de diffraction $2\theta=10-60^\circ$, nous avons détecté la formation d'autres pics tels que

(002), (114) et (224) positionnés aux angles $2\theta=14.78$; 41.4° et 57.81° qui indiquent, entre autres, l'apparition des phases ZnSnO_3 [61], ZnS [30] et SnS_2 [53]. La formation de ses phases dans nos couches peuvent être expliquées, d'une part, par le solvant que nous avons utilisé, en l'occurrence le méthanol dont les propriétés thermophysiques sont très différentes de celles de l'eau [25] et d'autre part, le système d'atomisation pneumatique utilisé par ce groupe est aussi différent du notre ou l'atomisation par ultrason est plus fine $\varnothing=40 \mu\text{m}$ et plus homogène. L'analyse de ces spectres montre aussi que l'effet de la température (T_s) est important sur la cinétique de croissance d'un film mince $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ déposé par spray. Toutefois, certaines phases secondaires ont également été détectées, telles que Cu_xS et SnS_2 qui sont souvent observées pendant le processus de formation des films minces CZTS, en particulier ceux qui sont riche en cuivre [125-127]. Dans les films déposés à $T_s = 280^\circ\text{C}$ on trouve la présence de Cu_2SnS_3 et Cu_xS comme phases secondaires. On note que la présence de ce dernier composé persiste jusqu'à $T_s=340^\circ\text{C}$. Egalement, le faible pic détecté à $2\theta=51,8^\circ$ peut être assignée à la phase ZnS (sphalérite). Notons qu'il est difficile à le distinguer car il a seulement un petit désaccord de maille avec CZTS [30].

b) Couches CZTS élaborées pendant 75 mn:

Dans la figure.III.2.b on observe que l'intensité du pic de diffraction (112) relative à la formation du composé quaternaire CZTS devient plus intense que celui des films élaborés à 45 mn ce qui indique que la nature cristalline des films minces CZTS est améliorée avec l'augmentation du temps de dépôt. En outre, on observe aussi que les spectres indiquent également une très faible présence des impuretés majeures des phases telles que Cu_2S et CuS . En ce qui concerne l'effet de la température de substrat, nous pouvons déduire qu'elle peut influencer d'une part sur la formation de certaines phases et d'autre part, sur la dissolution d'autres phases. Ceci montre que la germination de chaque phase dans le matériau est liée à son énergie de formation i.e. ΔH_f qui dépend de la température T_s . En d'autre terme, la naissance des phases secondaires est très sensible à la température de substrat. Les résultats obtenus par Tsuyoshi maeda et al.[102] montrent que l'énergie de formation des composés binaires est plus faible que celle ternaires tandis que la formation de CZTS est la plus importante comme il est montré sur le tableau.III.3

Phase	ΔH^f (Kj/mole)	ΔH^f (Kj/mole)
	Théorique	Expérimentale
Cu ₂ S	–	–
ZnS	-155.0	-205.2
SnS ₂	-104.6	-153.6
Cu ₂ SnS ₃	-178.4	–
Cu ₂ ZnSnS ₄	-336.9	–

Tableau III.3: Enthalpie de formation ΔH^f (Kj/mole) de CZTS et des composés secondaires (Cu₂S, ZnS, Cu₂SnS₃) [102].

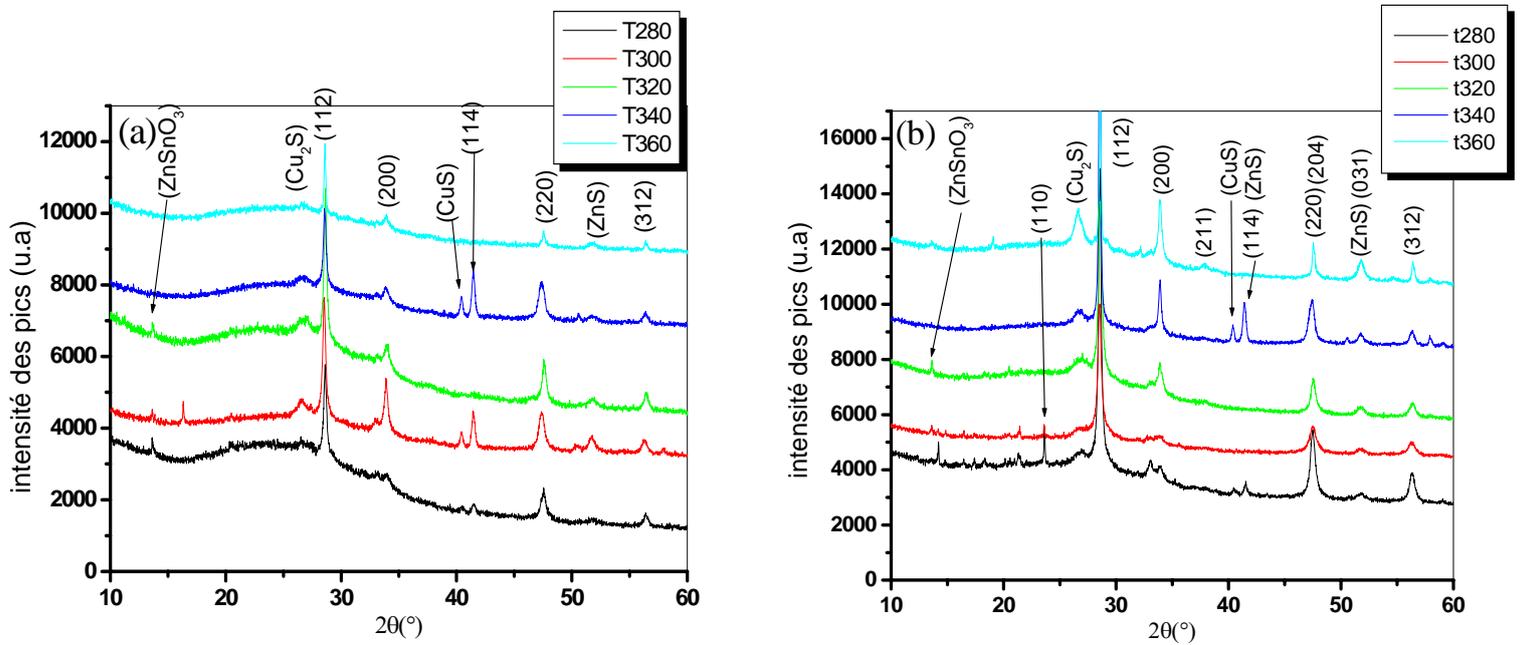


Figure III.2: Spectres de diffraction des rayons X des couches Cu₂ZnSnS₄ déposées avec différentes températures (280-360°C) de substrat pour deux temps de dépôt: (a): 45mn (b): 75mn.

Les quatre points de la phase pseudo-ternaire Cu₂S-ZnS-SnS₂ sont schématisés dans la figure III.2.a. Qui correspondent aux sommets des régions triphasées. Par exemple, au point 1, CZTS est en équilibre avec ZnS et SnS₂ sous la condition (pauvre en Cu, riche en Zn, et riche en S). Au point 3, CZTS est en équilibre avec Cu₂SnS₃ et Cu₂S sous la condition (Cu-riche, Zn-pauvres et riches en S).

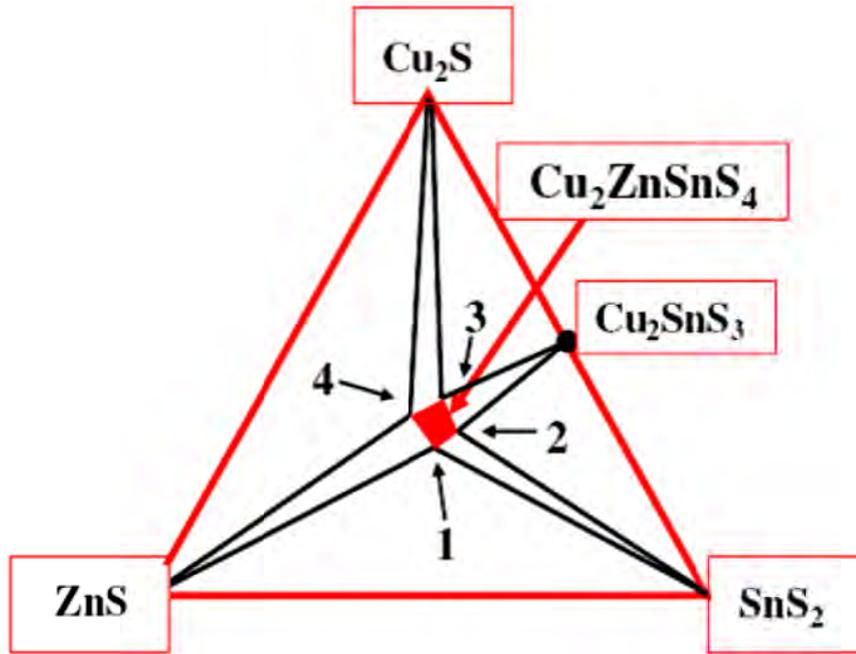


Figure III.2.a: Diagramme de phase schématisé de système pseudo-ternaire $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-SnS}_2$ [102].

L'énergie de formation de lacune Cu est plus petite que ceux de lacune Zn, Sn, et S. De plus, l'énergie de formation de lacune Zn est beaucoup plus petits que ce de lacune Cu sous la condition de Zn-pauvres et S-riches, tels que le point 3. L'énergie de formation de lacune Sn est plus grande que celles des lacunes Cu et Zn sous la condition (Cu-pauvre, riche en Zn et S-riches Sn-pauvres). Par conséquent, les lacunes Cu se forment rapidement dans des conditions (Cu-pauvre, riche en Zn et S-riche), mais la lacune de Zn est facilement formée en vertu de la condition Zn-pauvres et S-riches. D'autre part, lacune de Cu est facilement formée dans les conditions (riches en Cu, Zn-pauvre et riche en S).

III.2.3 Détermination de la taille des cristallites

Dans un premier temps, nous avons estimé, par formule de Scherrer (1) et à partir des spectres de diffraction, la taille des cristallites de la phase la plus intense qui correspond à CZTS dans les films obtenus. Le calcul est effectué à partir du pic (200) dans le cas de chlorure (série 1) mais pour le cas d'acétate (série 2) c'est le pic (112) qui est pris en considération.

$$D = \frac{(0,9.\lambda)}{\beta \cdot \cos \theta} \dots \dots \dots (1)$$

Comme les constantes d'élasticité de certains matériaux ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) ne sont pas disponibles dans la littérature et que la déformation varie de manière proportionnelle avec les contraintes

nous avons utilisé les déformations pour expliquer la variation des contraintes dans nos films.

Le nombre de cristallites "N" par unité de surface et les contraintes ont été calculés par les formules suivantes, respectivement :

$$N = \frac{d}{D^3} \quad \varepsilon = \frac{\beta \cdot \cos \theta}{4} \dots \dots \dots (2)$$

Où d est l'épaisseur du film, D est la taille des cristallites.

a) Cas de chlorure de zinc (série 1)

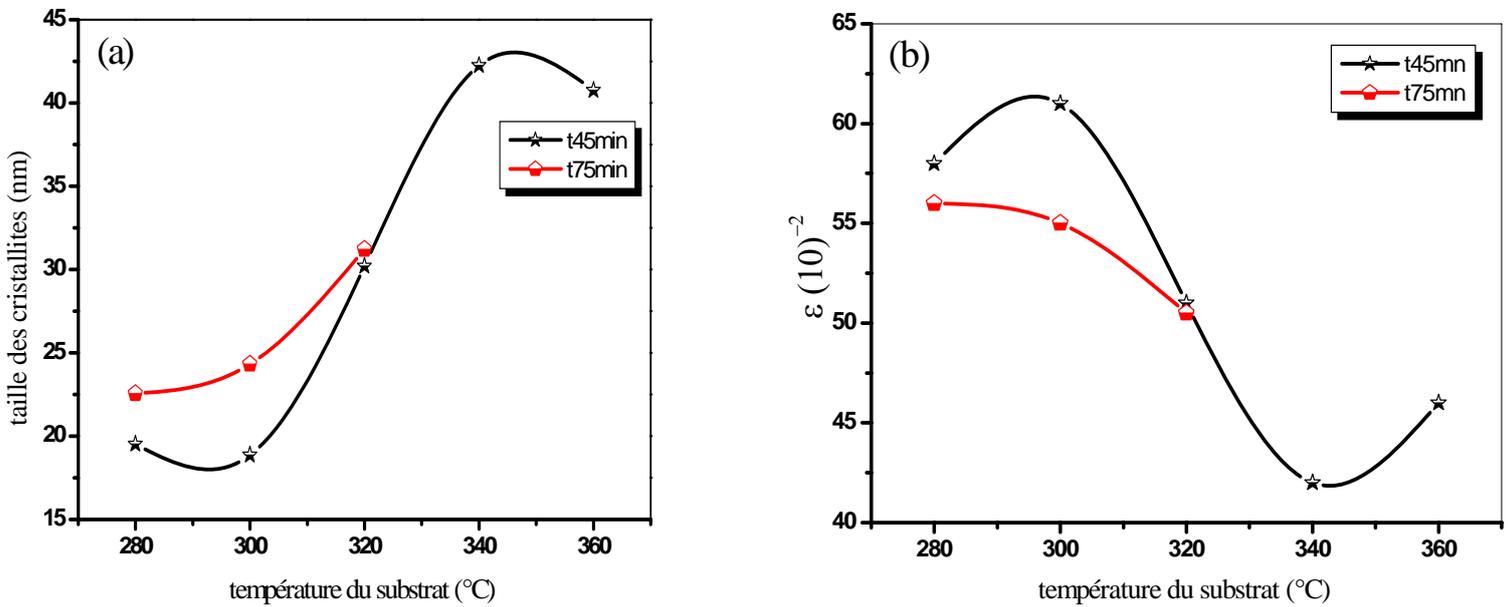


Figure III.3.a: Variations en fonction de la température de substrat pour deux temps de dépôt 45 et 75 mn:

(a): la taille des cristallites

(b): les contraintes.

b) Cas de l'acétate de zinc (série 2)

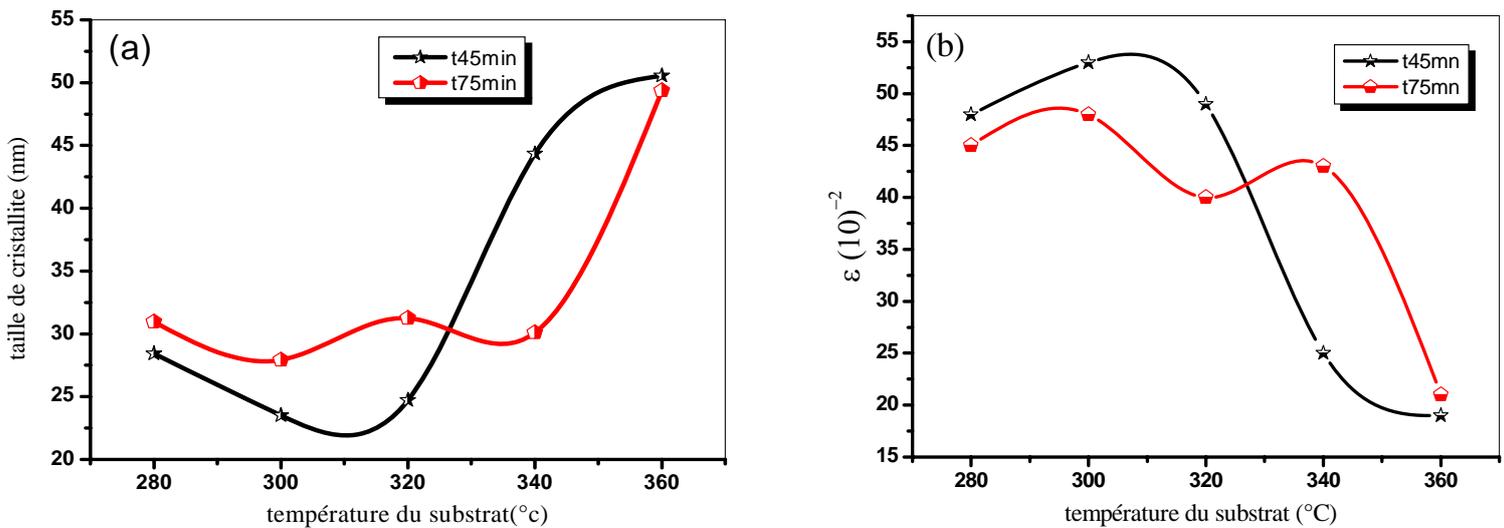


Figure III.3.b: Variation en fonction de la température de substrat et pour deux temps de dépôt 45-75 mn:
 (a) la taille des cristallites
 (b) les contraintes.

D'après les résultats de DRX des figures III.3.(a et b) montrées ci dessus on constate que, indépendamment du temps de dépôt, la taille moyenne des grains diminue légèrement avec l'augmentation de la température du substrat de 280 à 320°C. A partir de 300°C, cette taille croit rapidement jusqu'à doubler sa valeur à 340°C pour le chlorure et 360°C pour l'acétate. On note que les valeurs sont légèrement plus grandes dans le cas de l'acétate (22nm- 55nm) que celles obtenues dans le cas de chlorure (18nm- 53nm). Cette augmentation est due à l'amélioration de la structure cristalline des films. Ce comportement est prévisible car, il est généralement admis que l'augmentation de la température du substrat est toujours accompagnée par une augmentation de la taille de grains. Durant la croissance des films sous une température de substrat élevée, les espèces en croissance ont une plus grande mobilité en surface ce qui leur procure la possibilité de former des agglomérations ou des cristallites de grandes tailles. Nous notons également que les films déposés à des temps relativement élevés 75mn ont légèrement une plus grande taille de grain ceci est du à l'augmentation de l'épaisseur du film avec le temps de dépôt. Il est bien connu que la taille moyenne des grains augmente avec l'épaisseur du film ce phénomène a été rencontré dans plusieurs matériaux semi-conducteurs. On constate aussi qu'au delà de 300°C, les contraintes dans les films deviennent plus faibles. A partir des figures III.3.(a et b) nous remarquons que les contraintes sont maximales lorsque le matériau est constitué de cristallites de petite taille ce résultat est obtenu à Ts=300°C. De plus, les contraintes évoluent de manière inverse aux dimensions des cristallites dans le domaine de température exploré.

III.2.4 Composition des films

Afin de connaître la composition de nos films nous avons eu recours à des caractérisations par microscopie électronique à balayage équipé d'analyse par EDS. Sur les figure.III.4.a, nous avons rapporté un spectre EDS de nos bons films obtenu à 320°C. Comme on peut le voir, on trouve dans les films élaborés les mêmes éléments contenu dans le précurseur à savoir Cu, Zn, Sn et S. Par ailleurs, les autres éléments présents dans le spectre proviennent du substrat en verre, du solvant ou le reste des réactions incomplètes lors de la pyrolyse. D'autre part, sur la figure III.4.a, on constate que les films sont riches en zinc (source chlorure de zinc) avec une carence en soufre et en cuivre. Cette carence est de l'ordre de 30 à 50% pour le soufre alors qu'elle est de l'ordre de 50% pour le cuivre. L'absence du taux de soufre dans les films élaborés à hautes températures est due probablement à la volatilité de ce dernier. Ce résultat est en parfait accord avec les travaux de J.S. Seol et al.[24], qui ont noté un manque de soufre dans les films de CZTS préparés par pulvérisation RF magnétron, dans la gamme de température de substrat variant entre 290 et 450°C. Par ailleurs, Nakayama et Ito [61] ont rapporté aussi un déficit de soufre de l'ordre de (28 à 38%) dans les films CZTS préparés par spray pyrolytique dans la gamme de température de substrat explorée qui varie de 280 à 490°C.

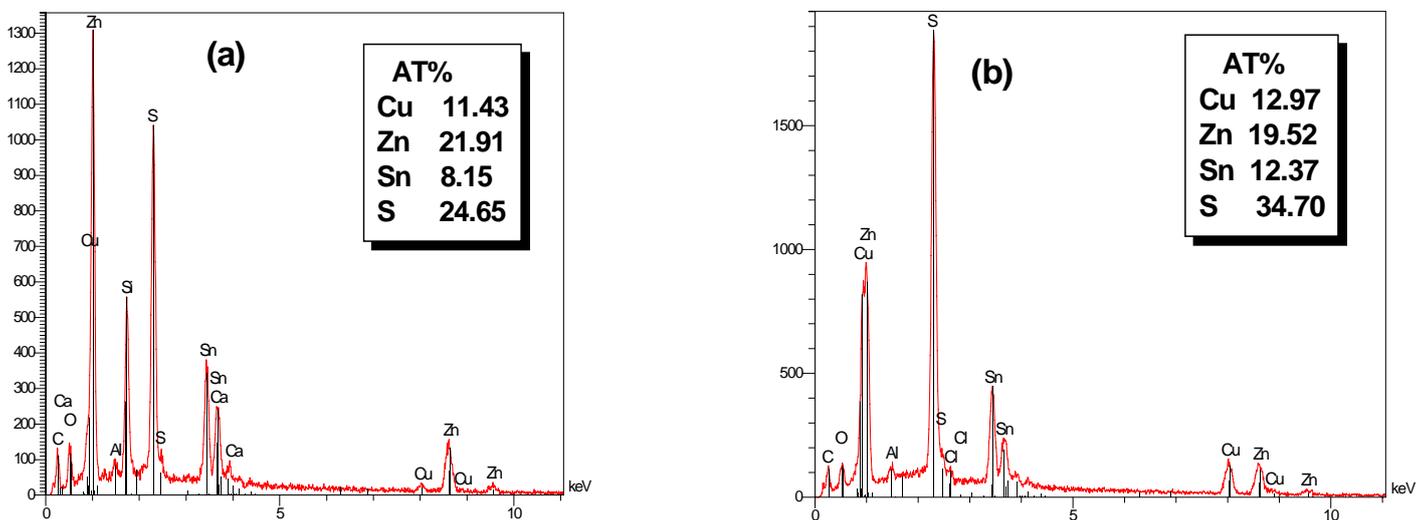


Figure III.4: Spectre EDS des films CZTS déposés à partir du chlorure de zinc à 320°C pendant:

(a) 45mn

(b) 75mn.

III.2.5 Morphologie de films

La morphologie des nos films a été étudiée à l'aide de la microscopie électronique à balayage. Les images du MEB des films sont représentées sur les figures III.5.(a et b). Les surfaces des films déposés à basse température 280°C et pour un temps de 45mn (acétate de zinc) a un aspect rugueux, constitué de forme d'agglomération non régulière des grains, Avec l'augmentation de la température du substrat et du temps de dépôt, la taille moyenne des grains diminue, elle varie de 100 à 200 nm, et la surface du film devient plus homogène et moins rugueuse figure (III.5.a(b) et III.5.b(b)). Les films déposés à température plus élevée 360°C deviennent plus denses et compacts.

La détermination de la composition de la phase secondaire est difficile; les films qui sont relativement riches en cuivre donnent de bons résultats, ce qui peut être due à la distribution des grains de Cu_xS ou Cu_2SnS_3 pouvant agir comme centres de recombinaison [128] tandis que l'effet principal de ZnS (un semi-conducteur à large gap) sera seulement de réduire la superficie totale de la matière active.

Cette exigence pour les films non-stœchiométriques qui conduisent inévitablement à la formation de phases secondaires peut être une limitation inhérente par recuit. Nous préconisons, dans l'avenir, de mener plus de recherche sur l'effet de recuit et celui des concentrations des précurseurs afin de s'approcher à la réalisation d'une seule phase.

Les phases Cu_xS sont créées par les migrations Cu au cours de la déposition. Les migrations des atomes de Cu vers la surface supérieure pendant le processus de pulvérisation est généralement observé dans le processus de sulfuration des films tels que CuInS_2 [128] où la première est due à la migration de Cu du bas vers le haut de la surface au cours de la sulfuration et, plus tard, elle est due à l'inhibition de la réaction de Cu-Sn ce qui est nécessaire pour former la phase Cu_2SnS_3

Chen et al [128] ont constaté que les films pauvres en Cu et riches en Zn est une condition nécessaire pour améliorer l'efficacité des cellules solaires CZTS, parce que la pauvreté en Cu permet d'améliorer la formation des lacunes Cu, qui donnent lieu a une faible profondeur dans les accepteurs CZTS, tandis que les conditions de richesse en Zn permet de supprimer la substitution de sites Cu-Zn, qui donnent lieu à des accepteurs relativement profonde. Cependant, la surface de l'échantillon obtenu à haute température (360°C) est plus lisse que celle de la basse température (280°C); ceci montre que la réduction de la température augmente la taille des grains. Il est bien connu que le rendement de conversion de cellules

solaires poly cristallines augmente avec la taille des grains, donc un gros grain est très avantageux pour améliorer les performances des dispositifs photovoltaïques [61].

a) Cas de Chlorure de zinc

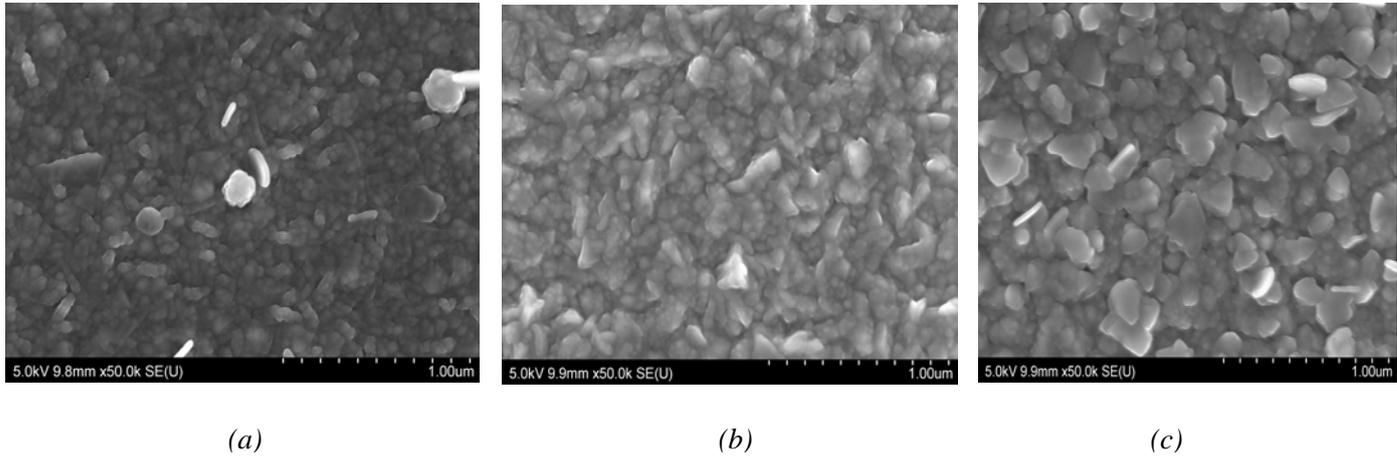


Figure III.5.a: Image MEB des films CZTS déposés à 75mn à des températures différentes:

(a) 280°C, (b) 300°C, et (c) 320 °C.

b) Cas de l'acétate de zinc

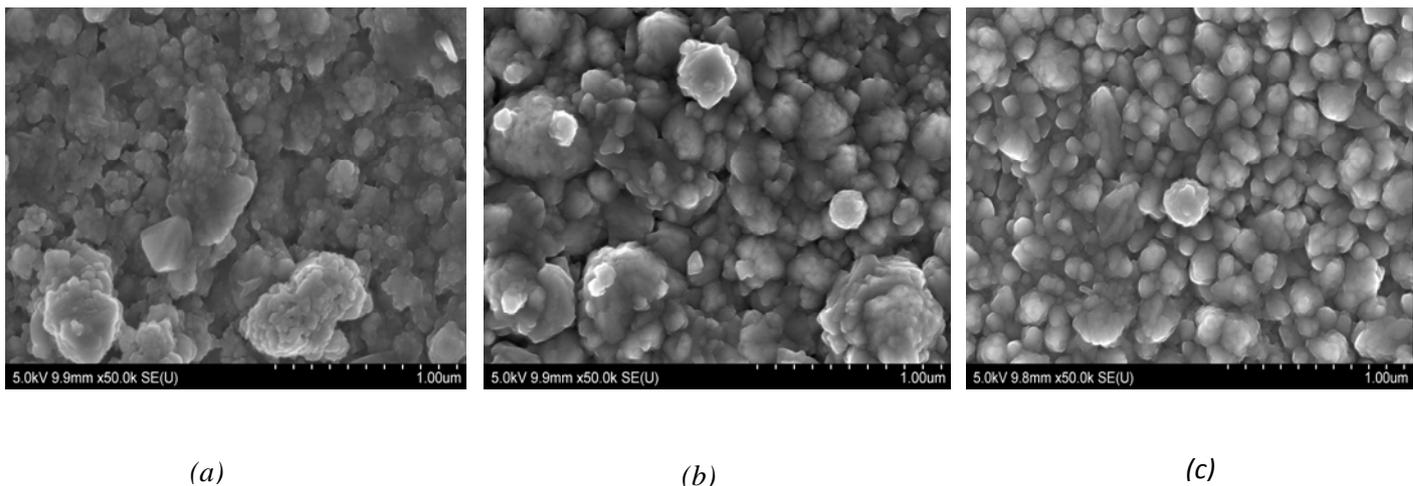


Figure III.5.b: Image MEB des films CZTS déposés avec des conditions différentes:

45mn: (a) 280°C, (b) 360°C et

75mn : (c) 360°C.

III.3 Propriétés optiques

III.3.1 Transmittance

Les propriétés optiques des films CZTS ont été caractérisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type (UV-3101 PC-SHIMADZU) à double faisceaux piloté par un ordinateur, travaillant dans la gamme de 300 à 2000 nm. Les couches CZTS sont généralement utilisées comme couches absorbantes dans les cellules solaires. Contrairement à d'autres matériaux absorbeurs tels que le Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGS) et CdTe, le CZTS contient seulement des éléments abondants et non-toxiques. La transmittance est une propriété importante, tandis que sa courbe est également exploitée pour calculer le gap optique comme il a été détaillé dans le chapitre II. Généralement, les couches minces de CZTS sont opaques quelque soit la méthode de dépôt utilisée.

Les spectres de transmission de la 1^{ère} et la 2^{ème} série des couches élaborées sont représentés respectivement sur les figures III.6 et III.7. L'allure générale des spectres se ressemble, on peut distinguer deux domaines distincts de transmission selon la longueur d'onde :

- ❖ Un domaine visible ($\lambda < 800$ nm) caractérisé par une forte absorption et par conséquent, une faible transmission du rayonnement lumineux par la couche, et qui correspond à l'absorption fondamentale.
- ❖ Un domaine de forte transparence dans le proche infrarouge situé entre 800 et 2000 nm, dans cette gamme de longueur d'onde la transmission augmente brusquement et tend vers des valeurs situées entre 10 et 60 %. La longueur d'onde de transition électronique inter-bande se situe au voisinage de 826 nm, qui correspond à la largeur de la bande interdite (l'extrapolation linéaire de la courbe $(ah\nu)^2 = f(h\nu)$ permet de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (gap optique). Les valeurs de la largeur de la bande interdite de CZTS données par la littérature [25] sont situées entre 1,45 et 1,6 eV ce qui est idéal pour une cellule solaire à simple jonction [26, 27].

D'autre part, nous notons l'absence des franges d'interférences dans la région de grandes longueurs d'ondes. Ces dernières sont dues aux réflexions multiples de la lumière aux niveaux des interfaces film/substrat et film/air. Il faut rappeler que ces franges d'interférences n'apparaissent que lorsque le film est homogène et les interfaces sont parfaitement lisses, par ailleurs en cas, d'une surface rugueuse, la lumière sera diffusée au lieu qu'elle y soit réfléchi. Par conséquent, nous concluons que la surface de nos films est rugueuse, ce qui est en accord avec les images MEB (figure III.5) qui montrent clairement l'aspect rugueux de nos

films. De plus que la rugosité de la surface qui collecte la lumière augmente de plus que la réflexion diminue au détriment de la diffusion, ce qui augmente le rendement de la cellule solaire.

La diminution de la transmittance dans les films déposés est causée aussi par l'augmentation de l'épaisseur. En effet, ce phénomène est connu par la loi de Beer-Lambert qui relie la transmittance T au produit de l'épaisseur d et du coefficient d'absorption α par la relation suivante :

$$T \propto \exp [-\alpha(\lambda).d]$$

Il est aussi possible de déduire, à partir du profil de la décroissance de la transmittance dans la région de forte absorption, la nature du film semi-conducteur transparent ou opaque et le type de son gap, s'il est direct ou indirect. La présence d'une pente unique et abrupte dans les courbes $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, suggère que les films CZTS obtenus par la technique du spray sont des semi-conducteur à gap direct [25]. Il faut rappeler que dans un tel semi-conducteur la transition électronique interbande se produit avec conservation du vecteur d'onde sans recours à un phonon, comme il a été rapporté par les auteurs [129-131]. Avec l'accroissement de la température de substrat on note un décalage du seuil d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. Ce décalage indique qu'il y a une réduction du gap optique (formation de phases secondaires), ce qui est en parfait accord avec la variation de la taille de grain. Comme le montre la figure III.6.b, la taille de grain s'élargie avec le temps de dépôt. Aux longueurs d'ondes situées dans le domaine du visible la transmission de la lumière reste suffisamment faible, inférieure à 15%, ce qui donne aux diverses couches CZTS, le caractère d'être un bon absorbeur de la lumière. On signale que ce résultat est obtenu pour les deux sources de zinc, en l'occurrence l'acétate et le chlorure de zinc.

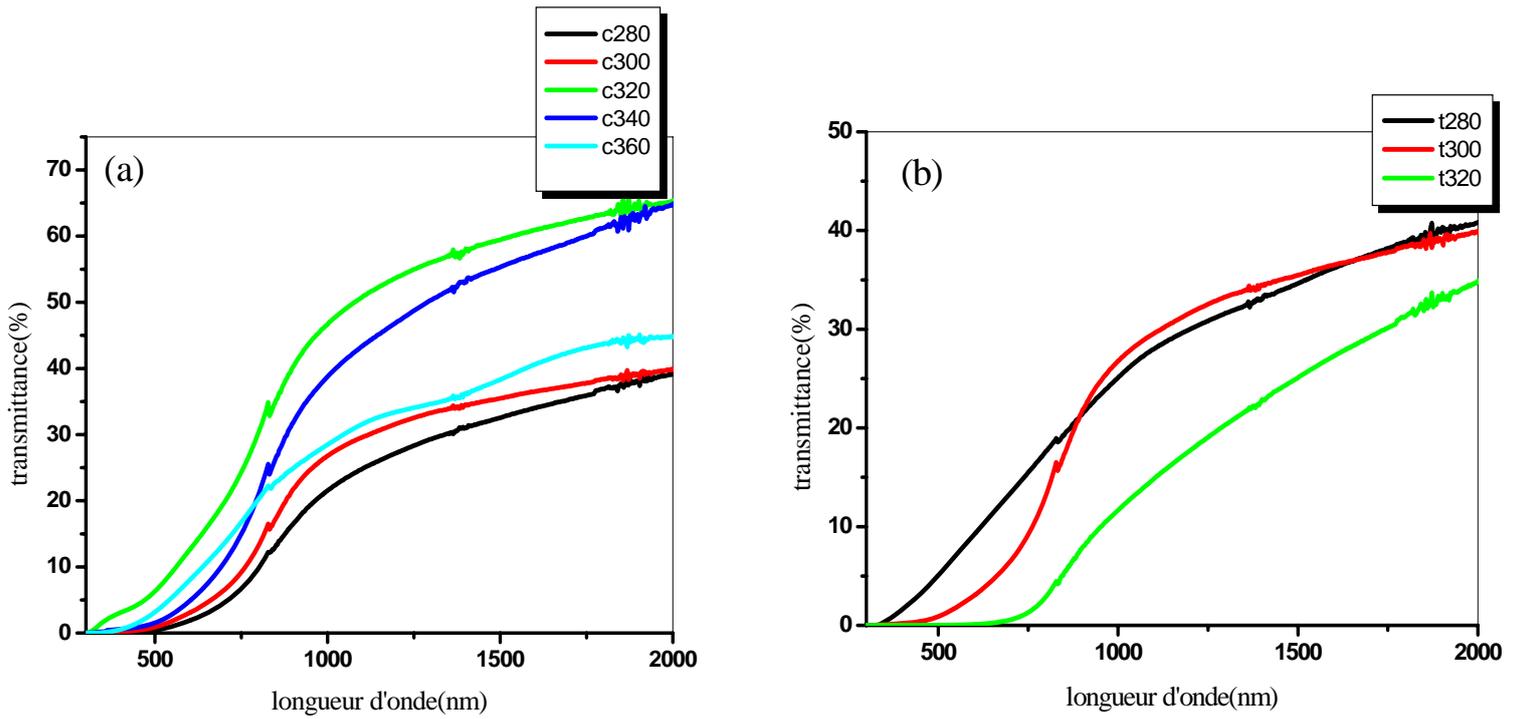


Figure III.6: Spectres de transmittance des films CZTS (cas de chlorure de zinc) préparés à différentes températures de substrat avec un temps de: (a)45min, (b) 75min.

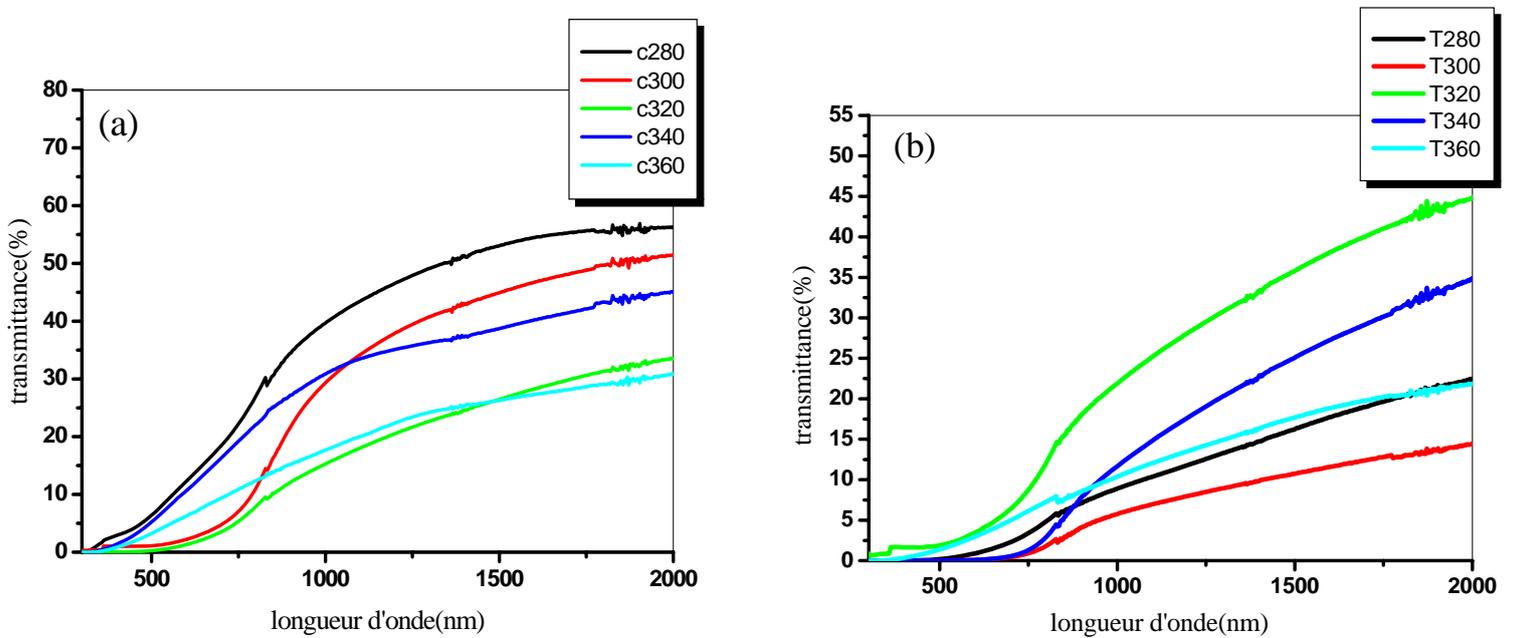


Figure III.7: Spectres de transmittance des films CZTS (cas de l'acétate de zinc) préparés à différentes températures de substrat avec un temps de: (a)45min, (b) 75min.

III.3.2 Indice de réfraction

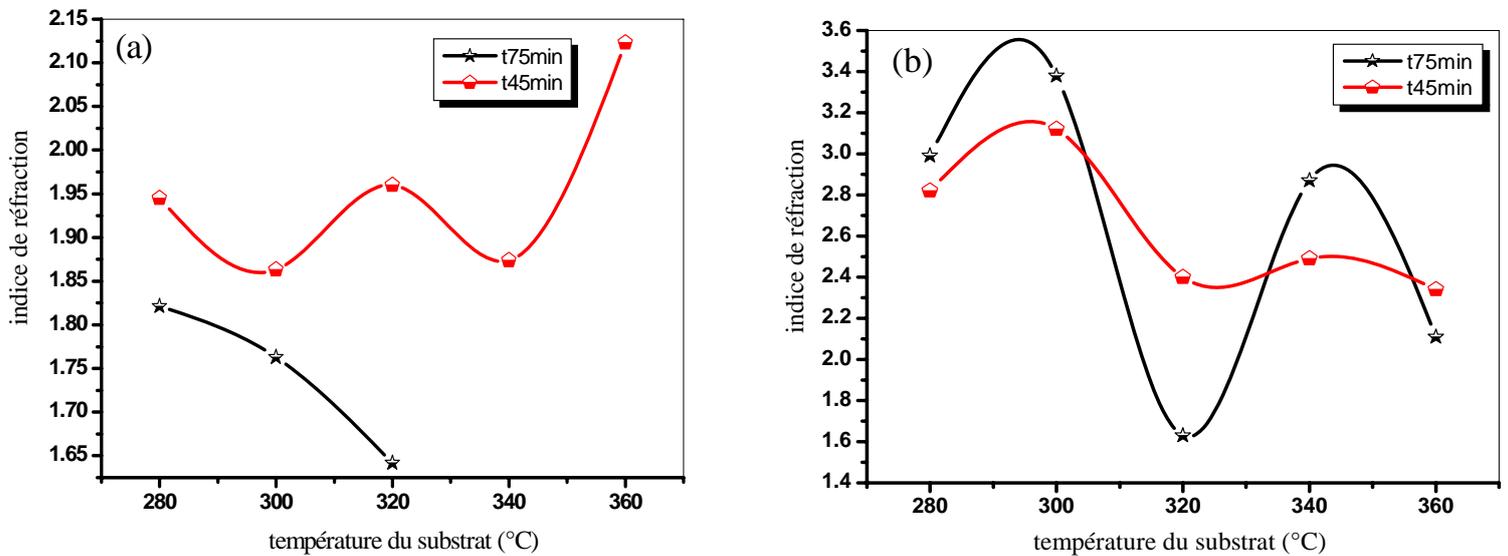


Figure III.8: Variation de l'indice de réfraction des films CZTS préparés à différentes températures de substrat avec un temps de : (a) cas de l'acétate de zinc, (b) cas de chlorure de zinc.

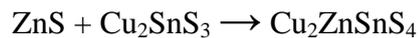
Dans la gamme de température de substrat explorée, l'indice de réfraction varie entre 1,6 et 3,4. La valeur minimale de 1,6 est obtenue à $T_s = 320^\circ\text{C}$.

III.3.3 gap optique

A partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques E_g dans les films CZTS suivant la méthode décrite dans le chapitre II. Dans les figures III.9.(a et b), nous avons rapporté la variation du gap optique en fonction de la température de substrat pour deux temps de dépôt de 45 mn et 75 mn. Sur la figure III.9(a) nous avons rapporté la variation du gap optique en fonction de la température du substrat obtenu dans les films déposés avec le chlorure de Zinc comme source de Zn. Quelque soit le temps de dépôt on note une augmentation linéaire avec la température du substrat. Dans la gamme de température étudiée (280-360°C), le gap varie dans un large domaine de 0,92 à 2,2 eV. En réalité, le gap optique du CZTS est très sensible à la composition du film. Certains auteurs rapportent que le gap de CZTS est égal à 1.4 eV, cependant d'autre ont trouvé un gap de 1.6 eV. Cette diversité dans les valeurs du gap a été attribuée à la différence de la composition atomique de dépôt [26-27]. Ceci est justifiée par le fait que le CZTS est un composé

quaternaire ce qui favorise la formation des phases secondaires binaire et ternaire (tel que : ZnS, Cu_xS, SnS₂, CTS. etc.). Avec l'augmentation de la température, la composition du film s'approche de la stœchiométrie, ce qui réduit les phases secondaires et, par conséquent, modifie le gap. La faible valeur du gap 0,92 eV, mesuré dans les échantillons préparés à basse température de substrat, est attribué à la phase Cu₂SnS₃ par contre la valeur du gap 1,39 eV est attribués à un film CZTS [11,14]. Cette observation montre que les films préparés à basse température contiennent la phase secondaire Cu₂SnS₃ (CTS). La valeur du gap 2.2 eV est attribuée à la présence de la phase ZnS. Ces résultats sont en accord avec le résultat de DRX des films qui a confirmé la présence de ces différentes phases dans nos films.

Ce résultat montre que l'association de la phase CTS avec ZnS s'effectue à des températures proches de 300°C pour produire la couche CZTS. Ceci peut être confirmé par les valeurs des enthalpies de formation données sur le tableau III.3. L'explication peut être donnée à partir de la réaction pyrolytique lors de la croissance du film:



Soit $\Delta H^f(\text{CZTS}) = \Delta H^f(\text{ZnS}) + \Delta H^f(\text{CTS}) = 155 + 178.4 = 333.4 \text{ KJ/mole}$.

On remarque que cette valeur est pratiquement égale à celle donnée par la théorie (336.9 KJ/mole) [102].

D'autre part, la valeur 1,90 eV du gap direct peut être attribuée à la phase Cu_xS car la bande interdite de ce matériau est très sensible à la valeur de x (x=1, 2) et peut varier de 1,7 eV jusqu'à 2,16 eV [132]. L'analyse DRX des films déposés à Ts = 320°C confirme la présence de CZTS et Cu_xS. Les écarts de bande directe de CZTS à Ts=300°C et Ts=320°C se trouvent à 1,39 et 1,70eV, respectivement, et sont en accord étroit avec la valeur déclarée des CZTS [25, 61]. La différence des valeurs de la bande interdite de films CZTS déposés à des hautes températures Ts = (340-360)°C peut être due à la différence de la composition des films.

Sur la figure III.9(b) nous avons rapporté l'évolution du gap optique en fonction de la température de substrat pour deux temps de dépôt 45mn et 75 mn. Il varie dans la gamme de 1.45 à 1.8 eV. Pour un temps de dépôt égal à 45mn, le gap diminue avec l'augmentation de la température du substrat, mais au-delà Ts=340°C, on trouve une augmentation brusque du gap qui varie de 1.45 à 1.8 eV, ceci est probablement due à la formation de composés binaires à base de zinc (tel que le ZnS, ZnO), cette formation est favorisée par l'excès du zinc dans ces films, comme le suggère l'analyse EDX. Il a été rapporté que, l'incorporation

de ZnS (qui a un gap optique large de 3.5 eV) dans les couches CuInS_2 conduit à l'élargissement du gap de ce dernier, K. Tanaka et al. [69], ont déposé des films de CZTS par la technique de sol gel et ont rapporté que le gap optique des films s'élargit de 1.33 à 1.86 eV quand les films deviennent riches en Zn et Pauvre en Cu, ce qui est en accord avec notre résultat. Le même comportement a été observé dans les films déposés à 75mn (figure III.9.b)

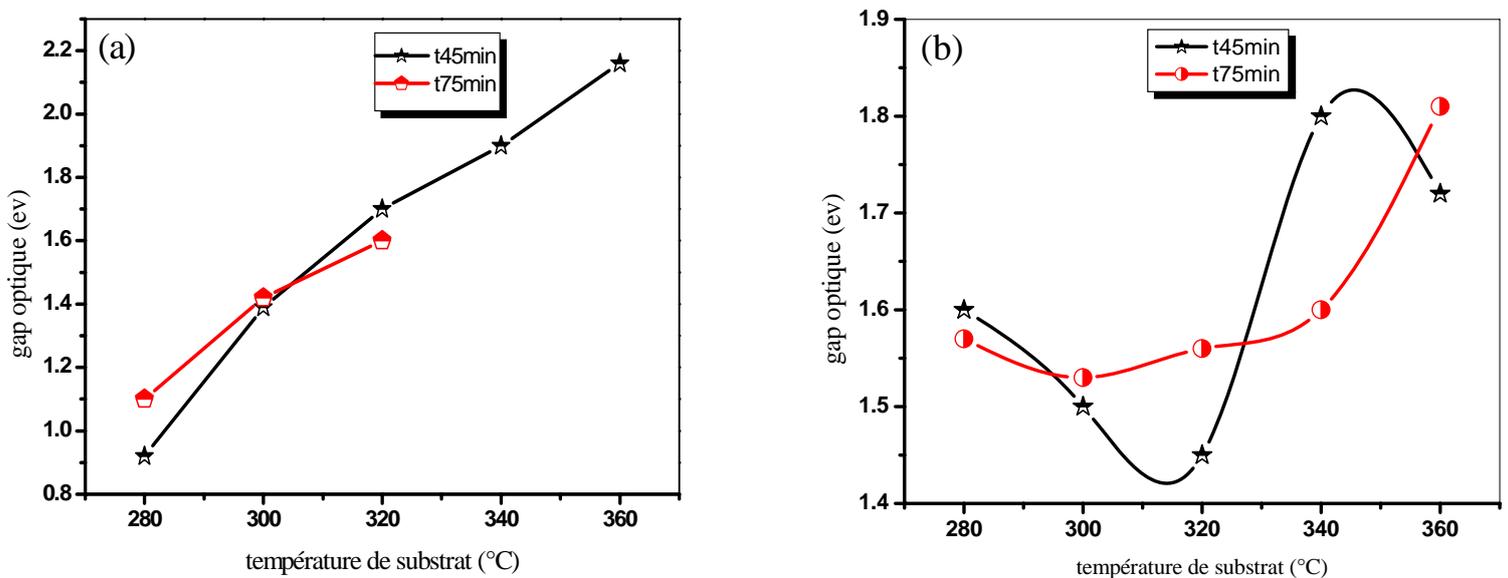


Figure III.9: Variation du gap optique des films CZTS préparés à différentes températures de substrat

(a) cas de chlorure de zinc.

(b) cas de l'acétate de zinc,

III.3.3 Désordre (Energie d'Urbach)

Le spray ultrasonique est une méthode de dépôt dans laquelle la croissance du film se fait par réaction pyrolytique. Dans cette situation, les atomes arrivant sur le substrat peuvent se coller au point de leur atterrissage. Par conséquent, les atomes dans le réseau du film ne sont pas généralement dans une position idéale, d'où l'apparition des écarts dans la largeur des liaisons Cu-Zn-Sn-S. Dans ce cas, les bords de bandes délimités par E_v et E_c du réseau cristallin seront étendus. On observe ce que l'on appelle des états localisés formés en queues de bande aux frontières de la bande interdite, dans la bande de valence et de conduction. Pour des énergies supérieures à E_c et inférieures à E_v , se trouvent les états étendus (figure III.10). Par ailleurs, la largeur de queue appelée aussi énergie d'Urbach traduit le désordre dans le film.

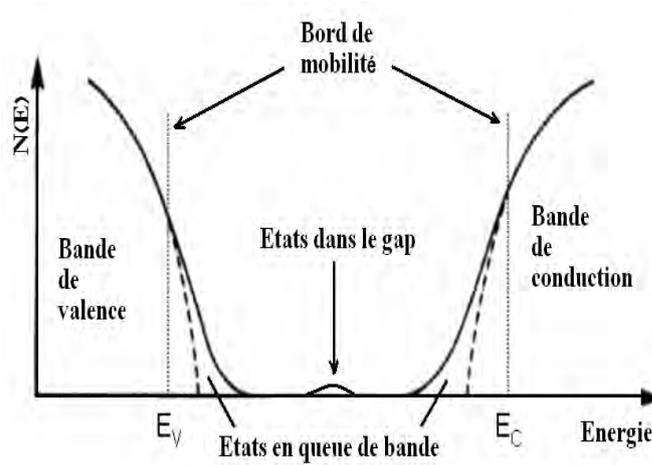


Figure III.10: Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [133].

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

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

$$\alpha = \alpha_0 \exp (hv/E_{00}) \dots\dots\dots (3)$$

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

Sur la figure III.11, nous avons rapporté la variation du désordre en fonction de la température de substrat pour deux temps de dépôt égal à 45mn et 75mn. Comme on peut le voir sur la figure III.11a, pour les films déposés avec un temps de dépôt de 45mn le désordre augmente avec l'augmentation de la température de substrat c.à.d. les films deviennent plus désordonnés avec l'accroissement de la température. Pour le temps de dépôt de 75mn, le comportement est totalement différent, le désordre augmente à basse température (280-300)°C puis diminue avec l'augmentation de la température de substrat. Cette dernière indiquant une meilleure réorganisation des ces films comme nous l'avons déjà vu dans les résultats du MEB (figure III.8). Ce résultat montre bien que l'effet du temps de dépôt ou d'une autre manière celui de l'épaisseur du film influe sur les états localisés en queue de bande, ceci montre également qu'au cours du dépôt les couches changent de composition. Sur la figure III.11b, la variation du gap avec la température est pratiquement la même pour les deux temps. Une décroissance jusqu'à sa valeur minimale jusqu'à 320°C, suivie d'une légère augmentation pour les grandes températures. L'effet du temps apparaît uniquement comme un petit décalage vers le haut. Ce résultat confirme aussi que les films obtenus à 320°C présentent le meilleur matériau indépendamment du temps de dépôt choisi. La comparaison entre les couches CZTS obtenues par deux sources différentes de zinc montre

que celles du chlorure sont plus stables que celles relatives à l'acétate de zinc comme précurseur. En revanche et à la même température de 320°C le désordre est nettement réduit dans le cas de l'acétate que pour le cas de chlorure.

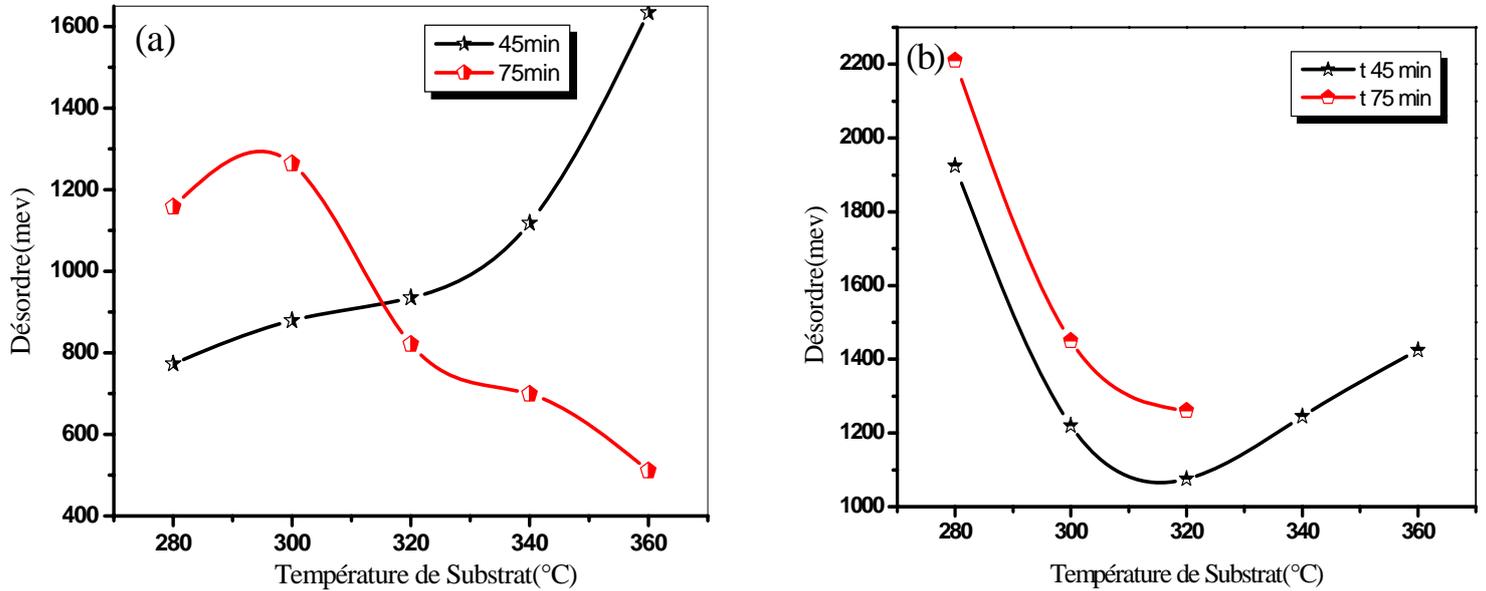


Figure III.11: Variation du désordre des films CZTS préparés à différentes températures de substrat:

(a) cas de l'acétate de zinc,

(b) cas de chlorure de zinc.

III.4. Propriétés électriques

III.4.a. Conductivité électrique

Les mesures électriques ont été faites à l'obscurité sur des structures coplanaires, comme il a été mentionné dans le chapitre II. Nous avons utilisé des contacts en or déposés par pulvérisation. L'ensemble des caractéristiques courant-tension obtenues est ohmique comme le montre la linéarité de la caractéristique I-V typique obtenue dans l'échantillon CZTS (fig.II.13). Les valeurs de la conductivité électrique σ des films ont été calculées à partir des pentes des courbes I-V. Sur ces figures, nous avons rapporté l'influence du précurseur de zinc et des conditions de préparation telles que la température du substrat et le temps de dépôt sur la conductivité à l'obscurité.

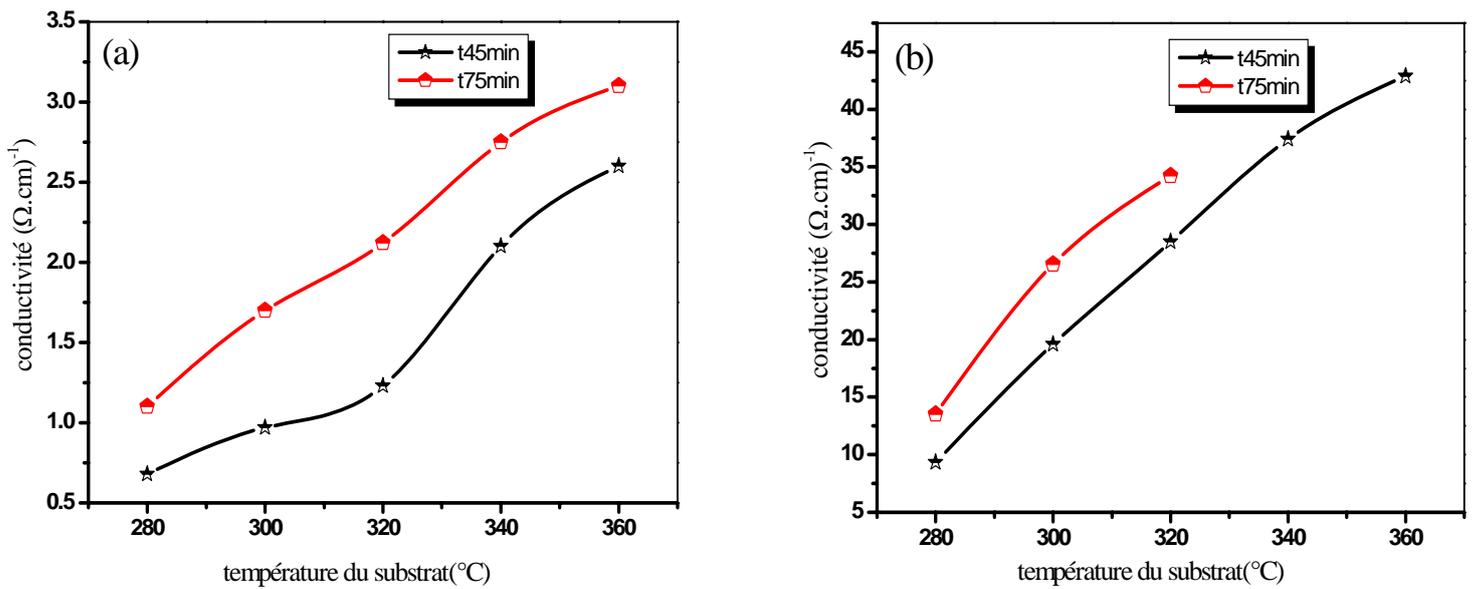


Figure III.12: Influence de la température et du temps de dépôt sur la conductivité l'obscurité:

(a) cas de chlorure de zinc.

(b) cas de l'acétate de zinc

Le film contenant des phases sulfure d'étain de cuivre (CTS) présente une faible résistivité de quelques $\Omega.cm$. La plus grande résistivité de ($1.5 \Omega.cm$) est atteinte quand la stœchiométrie prévaut dans ce film. Il diminue fortement quand le rapport du cuivre à un autre métal augmente. Lorsque le film est riche en cuivre ou en d'autre terme lorsque le taux de cuivre à l'autre métal est supérieure à un, la résistivité du film diminue fortement à l'ordre de $2.10^{-2} ohm.cm$. Le type de conduction du film est de type p, il a été déterminé par la méthode de point chaude. Comme on peut le voir sur ces deux figures, la conductivité croît avec la température indépendamment de la source et du temps de dépôt. On note que la conductivité dans le cas de chlorure (a) est plus grande que celle obtenue dans le cas d'acétate (b) d'un ordre de grandeur. Le film riche en cuivre est considéré comme une solution solide désordonnée. Le rapport du cuivre à l'autre métal dans la solution solide est toujours supérieure à un. Les défauts Antisite Cu-Zn ainsi Cu-Sn formé, peut donner lieu à des centres accepteurs. Les lacunes de cuivre ne sont pas considérées comme l'origine des centres accepteurs parce que les films deviennent conducteurs avec l'augmentation de la composition de cuivre. Cependant, il ya une autre explication possible que la conductivité électrique du film est régie par les chaînes conductrices du sulfure de cuivre qui se précipite aux joints de grains.

Conclusion générale

Conclusion générale

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

Dans la première partie de notre travail nous avons élaboré deux séries distinctes de couches minces CZTS. La première série est obtenue à partir de chlorure de zinc comme source de zinc, tandis que pour la seconde, c'est l'acétate de zinc qui est utilisé comme précurseur. Ceci nous a permis d'étudier l'effet de la source de Zinc sur les propriétés du matériau. Par la suite nous avons étudié aussi l'influence de la température du substrat (280°C – 360°C) et pour deux temps de dépôt différents 45 mn et 75 mn.

Les résultats obtenus à partir de la caractérisation par diffraction des rayons X sur les films déposés à partir des deux sources (acétate et chlorure) ont montré la formation du matériau CZTS désiré avec ses diverses phases cristallines d'orientations préférentielles suivant les directions [112], [200], [220] et [312]. En général, ce matériau coexiste avec d'autres phases secondaires de composés binaires telles que ZnS, SnS_x, Cu_xS et ternaires comme ZnSnO₃ et Cu₂SnS₃.

L'effet du temps de dépôt améliore la qualité du matériau par la disparition de certaines phases secondaires avec une meilleure cristallisation. Cependant, nous avons noté que l'augmentation du temps de dépôt ainsi que la température du substrat provoquent un élargissement de la taille moyenne des grains de 20nm jusqu'à 55nm et une réduction des contraintes dans le réseau, ce qui a pour conséquence l'amélioration du transport grâce à l'augmentation de la mobilité des porteurs.

La caractérisation optique sur la gamme du visible 380 à 800 nm a montré que nos films sont opaques avec une valeur de transmittance qui reste inférieur à 15%, ce qui traduit le caractère absorbant des couches CZTS. La largeur de la bande interdite varie entre 0,9 et 2.2eV dans le cas de chlorure alors qu'il est de 1,4 à 1,8 eV pour le cas d'acétate ce qui est comparable aux valeurs rapportées dans la littérature. Les meilleurs résultats $E_g \sim 1,6$ eV sont obtenus à 320°C et pour un temps de dépôt de 75 mn. Pour la même température de substrat 320°C le désordre est relativement réduit dans le cas de l'acétate que dans le cas de chlorure.

Les mesures électriques ont montré que de la conductivité est influencée par la température de substrat, la source du précurseur de Zn et du temps de dépôt. Dans tout les cas,

la température de substrat augmente la valeur de la conductivité électrique. Ces paramètres expérimentaux interviennent à travers leur influence sur la composition et la stœchiométrie des films d'une part et sur la taille des grains d'autre part. La caractérisation électrique a donné une faible résistivité quand le rapport du cuivre sur un autre métal (Zn+Sn) augmente ou en d'autre terme quand le film est riche en cuivre.

Afin de compléter cette étude, en vue d'identifier les autres paramètres des couches minces CZTS, nous projetons d'effectuer ce qui suit :

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

Références bibliographiques

Bibliographie

- [1] http://www.jcboulay.free.fr/astro/sommaire/astronomie/univers/galaxie/etoile/systeme_solaire/soleil/page_soleil.htm.
- [2] http://www_astrosurf_com-omega-astro-systeme_solaire-soleil_jpg.htm.
- [3] A. Liébard, A. De Herde, "Traité d'architecture et d'urbanisme bioclimatiques", Editions du Moniteur, pp. 18-19, (2006).
- [4] A. N. Cherigui, "Les énergies du futur en Algérie", Université Joseph Fourier de Grenoble BP 87 DU 38400 Saint-Martin-D'Hères (2010).
- [5] <http://www.developpementdurable.com/technologie/2009/05/A1641/lalgerie-plus-gros-potentiel-energetique-renouvelable-au-monde.html>.
- [6] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Alg%C3%A9rie>.
- [7] <http://www-fusion-magnetique.cea.fr/energies/energie02.htm>.
- [8] <http://www.unfccc.de>. (UNFCCC signifie United Nations Framework Convention on Climate Change).
- [9] M. Oukachmih, "Conception et mise en œuvre d'un système de pilotage intégrant la responsabilité sociale de l'entreprise : une méthode combinatoire", Thèse de Doctorat, Laboratoire de Génie Electrique, Université de Paul Sabatier, Toulouse France, (2003).
- [10] <http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/html/baroSom.asp>.
- [11] <http://www.fruitymag.com/inconv%C3%A9nients-d%27avantages-50178.htm>.
- [12] Y. Chiba, S. Kijima, H. Sugimoto, Y. Kawaguchi, M. Nagahashi, T. Morimoto, T. Yagioka, T. Miyano, T. Aramoto, Y. Tanaka, H. Hakuma, S. Kuriyagawa, K. Kushiya, "Achievement of 16% milestone with 30cmx30cm-sized CIS-based thin-film submodules", in: Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, pp. 164–168, (2010).
- [13] P. Boulanger, D. Desmettre, "Les trois voies de l'énergie solaire", L'Energie Solaire, CLEFS CEA, N°44, pp.25-37, (2001).
- [14] <http://www.solarserver.com>.
- [15] http://www.bulletins-electroniques.com/rapports/smm06_054.htm.
- [16] http://www.palais-decouverte.fr/fileadmin/fichiers/infos_sciences/revue/complements/344_345_jan_fev_07/344_345_conversion_photovoltaique.pdf.
- [17] W.P. Mulligan, D.H. Rose, M.J. Cudzinovic, D.M. De Ceuster, K.R. McIntosh, D.D. Smith, and R.M. Swanson, "Manufacture of solar cells with 21% efficiency", in Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France, pp. 416–422, (2004).

- [18] <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/34334.htm>.
- [19] H. Ohyama, T. Aramoto, S. Kumazawa, "16% efficient thin-film CdS/CdTe solar cells", Proc. Of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf, Anaheim, CA USA, pp.431–434, (1997).
- [20] S. Hariech, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", Thèse de magister, université Constantine, (2009).
- [21] A.bouraiou, "Elaboration et Caractérisation des Couches Minces CuInSe₂ par Electrodeposition", thèse de doctorat, université Constantine, (2009).
- [22] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, R. Noufi, "19.9%-Efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor", Prog. Photovolt. Res. Appl. 16, pp. 235, (2008).
- [23] T.Todorov, K.Reuter and D.Mitzi, "High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed solar cell", Advanced materials, 22, pp. 156-159, (2010).
- [24] J. S. Seol, S. Y. Lee, J. C. Lee, H. D. Nam, K. H. Kim, "Electrical and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by RF magnetron sputtering process", Sol. Energy Mater, Sol. Cells 75, pp. 155–162, (2003).
- [25] N. Kamoun, H. Bouzouita and B. Rezig, "Fabrication and characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by spray pyrolysis technique", Thin Solid Films 515, pp. 5949-5952, (2007).
- [26] K. Ito and T. Nakazawa, "Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films". Jpn. J. Appl. Phys. 27, pp. 2094-2097, (1988).
- [27] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito, T. Motohiro, "Enhanced conversion efficiencies of Cu₂ZnSnS₄-based thin film solar cells by using preferential etching technique", Appl. Phys. Express 1 041201, pp. 2, (2008).
- [28] H.Wanga, J.Bell, "Thin film solar cells based on Cu₂ZnSnS₄ absorber", Faculty of Built Environment and Engineering, Queensland University of Technology, Brisbane QLD 4001, Australia, (2011).
- [29] W. Thumm D. Freitag, L. Ballhorn, A. Behechti, K. Fischer, "Structural configuration and toxicity of chlorinated alkanes", Proc. World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion–1,Hawaii, pp. 262, (1994).
- [30] Th. M. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich and H. W. Schock, "Heterojunctions based on Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄ thin films", in: Proceedings of the 14th European Conference of Photovoltaic Science and Engineering and Exhibition, Bedford, p.1242-1245, (1997).

- [31] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani and S. Miyajima, Technical Digest of the 11th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Sapporo, pp. 647, (1999).
- [32] H. Katagiri, K. Jimbo, K. Moriya and K. Tsuchida, "Solar cell without environment pollution using CZTS thin film". Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Osaka, pp. 2874–2879 (2003).
- [33] F. Di. Benedetto, G. P. Bernardini, D. Borrini, W. Lottermoser, G. Tippelt, G. Amthauer, "⁵⁷Fe and ¹¹⁹Sn Moessbauer study on stannite (Cu₂FeSnS₄)–kesterite (Cu₂ZnSnS₄) solid solution", Phys. Chem. Miner.31,pp. 683–690, (2005).
- [34] H. Katagiri, K. Jimbom, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi Development of CZTS-based thin film solar cells, Nagaoka National College of Technology,888 Nishikatakai, Nagaoka, Niigata 940-8532, Japan, pp.2455–2460, (2008).
- [35]http://www.semiconductor-today.com/news_items/2010/OCT/SOLARFRONTIER_191010.htm.
- [36] F.Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)", Thèse de magister, université Constantine, (2010).
- [37] L. Tomasini, "Les traitements de surface sous vide". (SOLLAC, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie - CIT Avril, (2001).
- [38] M. Khechba, "Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier", Thèse de magister, université Constantine, (2008).
- [39] S. Tricot, "Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau d'électrons pour la croissance de couches minces", Thèse de Doctorat, université d'orléans, (2008).
- [40] J. Garnier, "Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques", Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [41] J. Hirunlabh, S. Suthateeranet, K. Kirtikara and Ralph D. Pynn, "Development of a Spray Pyrolysis Coating Process for Tin Oxide Film Heat Mirrors", Thammasat Int.J.Sc. Tech.,Vol.3, No.2, July, pp.10–21, (1998).
- [42] S. Zerkout, "Etude des propriétés des couches de TiNx et TiN-Fe élaborées par pulvérisation magnétron réactive", Thèse de doctorat, Université de Constantine (2004).
- [43] G. K.Wehner, "Sputtering of metals and semiconductors by low energy argon ions", Phys.Rev. vol. 42, pp. 1145, (1971).

- [44] J. Madarász, P. Bombicz, M. Okuya and S. Kaneko, "Thermal decomposition of thiourea complexes of Cu(I), Zn(II) and Sn(II) chlorides as precursors for the spray pyrolysis deposition of sulfide thin films", *Solid State Ionics* 141, pp. 439–446, (2001).
- [45] A. Zozime, C. Vermeulin, "Properties of sputtered mercury telluride contacts on p-type cadmium telluride", *Revue phys. Appl.* 23, pp. 1825–1835, (1988).
- [46] Y.J. Ramos, "Etudes des propriétés optoélectroniques de structures et de composants à base de nanostructures de Si", Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2003).
- [47] B. J. Lokhand, M. D. Uplane, *App. Surf. Sci.* 167, pp. 243–246, (2000).
- [48] B. J. Lokhand, P.S. Patil, M.D, Uplane, *Materials Letters* 57, pp. 573–579, (2002).
- [49] F. J. Haug, "High efficiency thin-film passivated silicon solar cells and modules-THIFIC: Thin film on crystalline Si", Thesis of doctorat, Swiss Federal Institute of technologie Zurich, (2001).
- [50] S. Ahn, S. Jung, J. Gwak, A. Cho, K. Shin, K. Yoon, D. Park, H. Cheong and J.H. Yun, "Determination of band gap energy (E_g) of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films: on the discrepancies of reported band gap values", *Appl. Phys. Lett.* 97 021905, (2010).
- [51] J. Zhang, L. Shao, Y. Fu and E. Xie, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sulfurization of ion beam sputtered precursor and their electrical and optical properties", *Rare Met. Eng.* 25, pp. 315–319, (2006).
- [52] H. Yoo and J.H. Kim, "Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using sulfurization of stacked metallic films", *Thin Solid Films* 518, pp. 6567–6572, (2010).
- [53] H. Yoo and J.H. Kim, "Comparative study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ film growth", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95, pp. 239–244, (2011).
- [54] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi and T. Yokota, "Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E–B evaporated precursors", *Sol. Energy Mater., Sol. Cells* 49, pp.407–414, (1997).
- [55] T. Kobayashi, K. Jimbo, K. Tsuchida, S. Shinoda, T. Oyanagi and H. Katagiri, "Investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells using abundant materials", *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, pp. 783–787, (2005).
- [56] H. Katagiri, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells", *Thin Solid Films* 480–481, pp. 426–432, (2005).
- [57] H. Araki, Y. Kubo, A. Mikaduki, K. Jimbo, W.S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi and A. Takeuchi, "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing electroplated precursors", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93, pp. 996–999, (2009).

- [58] J.J. Scragg, P.J. Dale, L.M. Peter, G. Zoppi and I. Forbes, "New routes to sustainable photovoltaics: evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as an alternative absorber material", *Phys. Status Solidi B* 245, pp. 1772–1778, (2008)
- [59] M. Kurihara, D. Berg, J. Fischer, S. Siebentritt and P.J. Dale, "Kesterite absorber layer uniformity from electrodeposited precursors", *Phys. Status Solidi C* 6, pp. 1241–1244, (2009).
- [60] M. Ganchev, L. Kaupmees, J. Iliyana, J. Raudoja, O. Volobujeva, H. Dikov, M. Altosaar, E. Mellikov and T. Varema, "Formation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films by selenization of electrodeposited stacked binary alloy layers", *Energy Procedia* 2, pp. 65–70, (2010).
- [61] N. Nakayama and K. Ito, "Sprayed films of stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ", *Appl. Surf. Sci.* 92, pp.171–175, (1996).
- [62] W. Shockley and H.J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells", *J. Appl. Phys.* 32, pp. 510–519, (1961).
- [63] T. Tanaka, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo and H. Ogawa, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by co-evaporation", *Phys. Status Solidi (C)* 3, pp. 2844–2847, (2006).
- [64] T. Tanaka, T. Nagatomo, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, A. Wakahara, A. Yoshida and H. Ogawa, "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by hybrid sputtering", *J. Phys. Chem. Solids* 66, pp. 1978–1981, (2005).
- [65] K. Sekiguchi, K. Tanaka, K. Moriya and H. Uchiki, "Epitaxial growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by pulsed laser deposition", *Phys. Status Solidi (C)* 3, pp. 2618–2621, (2006).
- [66] L. Shao, Y. Fu, J. Zhang and D. He, "Electrical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared for solar cell absorber", *Chin. J. Semicond.* 28, pp. 337–340, (2007).
- [67] A. Weber, I. Kötschau, S. Schorr and H.-W. Schock, "Formation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{-CuInS}_2$ thin films investigated by in-situ energy dispersive X-ray diffraction", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1012, pp. 1911–1914, (2007).
- [68] K. Moriya, J. Watabe, K. Tanaka and H. Uchiki, "Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by photo-chemical deposition", *Phys. Status Solidi (C)* 3, pp. 2848–2852, (2006).
- [69] K. Tanaka, N. Moritake and H. Uchiki, "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91, pp. 1199–1201, (2007).
- [70] E. Doris, S. Van Geet, "2008 Solar Technologies Market Report", US Department of Energy, NREL Report no. TP-6A2-46025, DOE/GO-102010-2867, pp. 1–131, (2010).
- [71] Y. Hishikawa, "Solar cell production for 2009 hits 12 GW", *Photon International*, pp.176–199, (2010).

- [72] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, "Solar cell efficiency tables", (version 36, Prog. Photovolt.: Res. Appl. 18), pp. 346–352, (2010).
- [73] <http://www.in.reuters.com/article/2010/07/29/idUS251744+29-Jul-2010+BW20100729>.
- [74] B. A. Andersson, "Materials availability for large-scale thin-film photovoltaics", Prog. Photovolt: Res. Appl. 8, pp. 17–25, (2000).
- [75] C. Wadia, A.P. Alivisatos, D.M. Kammen, "Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment", Environ. Sci. Technol. 43, pp. 2072–2077, (2009).
- [76] S. R. Taylor, S.M. McLennan, "The continental crust: its composition and evolution: an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks", Blackwell Scientific Publication, Oxford, pp. 1–312, (1985).
- [77] G. Phipps, C. Mikolajczak, T. Guckes, "Indium and gallium: long-term supply", Renew. Energy Focus 9, pp.56–59, (2008).
- [78] R. Nitsche, D.F. Sargent and P. Wild, "Crystal growth of quaternary $\text{I}_2\text{S}_4\text{VI}_4$ chalcogenides by iodine vapor transport", J. Cryst. Growth, pp. 52–57, (1967).
- [79] W. Schäfer and R. Nitsche, "Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4(\text{Se}_4)$ ", Mater. Res. Bull. 9, pp. 645–654, (1974).
- [80] S.R. Hall, J.T. Szymanski and J.M. Stewart, "Kesterite, $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ and stannite, $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$ structural similar but distinct minerals", Can. Miner. 16, pp. 131–137, (1978).
- [81] G.P. Bernardini, D. Borrini, A. Caneschi, F. Di Benedetto, D. Gatteschi, S. Ristori and M. Romanelli, "EPR and SQUID magnetometry study of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (stannite) and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (kesterite)", Phys. Chem. Miner. 27, pp. 837–847, (2000).
- [82] P. Bonazzi, L. Bindi, G.P. Bernardini and S. Menchetti, "A model for the mechanism of incorporation of Cu, Fe and Zn in the stannite–kesterite series", $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Can. Miner. 41, pp. 639–649, (2003).
- [83] K. Biswas, S. Lany, A. Zunger, "The electronic consequences of multivalent elements in inorganic solar absorbers: multivalency of Sn in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ", Appl. Phys. Lett.96 201902, 3pp, (2010),
- [84] H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui and T. Takizawa, "Thermal analysis and synthesis from the metals of Cu-based quaternary compounds Cu-III-IV-VI_4 and $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ ", J. Cryst. Growth 208, pp. 416–422, (2000).
- [85] K. Tanaka, Y. Miyamoto, H. Uchiki, K. Nakazawa and H. Araki, "Donor–acceptor pair recombination luminescence from $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bulk single crystals", Phys. Status Solidi (A) 203, pp. 2891–2896, (2006).

- [86] S. Schorr, H. J. Hoebler and M. Tovar, "A neutron diffraction study of the stannite–kesterite solid solution series", *Eur. J. Miner.* 19, pp. 65–73, (2007).
- [87] G. Kühn and H. Neumann, *Z. Chem.* 27, pp. 197, (1987).
- [88] D. S. Su and S. H. Wei, "Kesterites and Chalcopyrites: A Comparison of Close Cousins", *Appl. Phys. Lett.* 74, pp. 2483–2485, (1999).
- [89] J.E. Jaffe and Zunger, "Theory of the band-gap anomaly in ABC_2 chalcopyrite semiconductors", *Phys. Rev., B* 29, pp. 1882–1906, (1984).
- [90] R. Magri, S. H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 42, 11388, (1990).
- [91] H. Hahn and H. Schulze, "Über quaternäre chalkogenide des germaniums und zinns", *Naturwissenschaften* 426 52, pp. 426, (1965).
- [92] G.H. Moh and J. Ottemann, "Neue untersuchungen an zinnkiesen und zinnkies verwandten", *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 99, pp. 1–28, (1962).
- [93] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh and S.-H. Wei, "Crystal and electronic band structure of Cu_2ZnSnX_4 (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights", *Appl. Phys. Lett.* 94, pp.285–293, (2009).
- [94] I.D. Olekseyuk, L.D. Gulay, I.V. Dydchak, L.V. Piskach, O.V. Parasyuk and O.V. Marchuk, "Single crystal preparation and crystal structure of the $Cu_2Zn/Cd,Hg/SnSe_4$ compounds", *J. Alloys Compd.* 340, pp.141–145, (2002).
- [95] R.A. Wibowo, E.S. Lee, B. Munir and K.H. Kim, "Pulsed laser deposition of quaternary $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films", *Phys. Status Solidi A* 204, pp. 3374–3379, (2007).
- [96] J.J. Scragg, P.J. Dale and L.M. Peter, "Towards sustainable materials for solar energy conversion: preparation and photoelectrochemical characterization of Cu_2ZnSnS_4 ", *Electrochemistry Communications* 10, pp. 639–642, (2008).
- [97] K. Sekiguchi, K. Tanaka, K. Moriya, and H. Uchiki, "Epitaxial growth of Cu_2ZnSnS_4 thin films by pulsed laser deposition", *Phys. Status Solidi C3*, pp. 315–319, (2006).
- [98] J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya and G. Kresse1, " Cu_2ZnSnS_4 as a potential photovoltaic material: a hybrid Hartree-Fock density functional theory study", *Phys. Rev. B* 79, pp. 1151–1158, (2009).
- [99] J. Krustok, R. Josepson, M. Danilson, D. Meissner, Temperature dependence of $Cu_2ZnSn(SexS_{1-x})_4$ monograin solarcells, *Sol. Energy* 84, pp. 379–383, (2010).
- [100] S.M. Firoz Hasan, M.A. Subhan, Kh.M. Mannan, "The optical and electrical properties of copper indium di-selenide thin films", *Optical Materials* 14, p. 329–336, (2000).
- [101] F.D. Dhlamini, Thèse de Magister, Université de Rand Afrikaans, (2003).

- [102] T. Maeda, S. Nakamura and T. Wada, "Phase stability and electronic structure of In-free photovoltaic semiconductors, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ by first-principles calculation", Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1165, 1165-M04-03, (2009).
- [103] K. Biswas, S. Lany and A. Zunger, "The electronic consequences of multivalent elements in inorganic absorbers: multivalency of Sn in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ", Appl. Phys. Lett. 96, 201902, (2010).
- [104] G.S. Babu, Y.B.K. Kumar, P.U. Bhaskar and V.S. Raja, "Effect of post-deposition annealing on the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for a solar cell absorber layer", Semicond. Sci. Technol. 23, pp.2358–2363, (2008).
- [105] J.W. Lee, J.D. Cohen and W.N. Shafarman, "The determination of carrier mobilities in CIGS photovoltaic devices using high-frequency admittance measurements", thin solid films 480–481, pp. 336–340, (2005).
- [106] G.S. Babu, Y.B. Kumar, P.U. Bhaskar and V.S. Raja, "Growth and characterization of co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for photovoltaic applications", J. Phys. D: Appl. Phys. 41, pp. 7, (2008).
- [107] G. Ferblantier, A Foucaran, CEM2-CNRS. Université Montpellier II, France, (2002).
- [108] T. Ait Ahcene, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc Diffusion de l'argent et de Manganèse ", Thèse de magister, Université de Constantine, (1992).
- [109] A. Hafdallah, "Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique", Thèse de magister, université Constantine, (2007).
- [110] E. DEFAÏ, Thèse de doctorat; Institut national des sciences appliquées de Lyon, (1999).
- [111] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu. T. Z. Fahidy, J.Phys.D Appl.Phys. 31, (1998).
- [112] L. A. Goodman, RCA Rev, 35, 613, (1974).
- [113] C. M. Lampert Sol. Energy Mater, pp. 6–11, (1981).
- [114] S. Prabakar, M. Dhanam, Journal of Crystal growth 285, pp. 41–48, (2005).
- [115] M. Maâche, "Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse", Université de Biskra, (2005).
- [116] G. Huertas, "Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Microbatteries au Lithium", Thèse de doctorat, université de Bordeaux, (2006).
- [117] S. Charles. W. Bechlund, A short course for Engineers and Scientists, John Wiley et sons, (1972).
- [118] D. Mencaraglia, Thèse de doctorat d'état, paris VI, (1987).

- [119] T. Gungor, H. Tolunay., J. Non-Cryst. Solids. 282, pp. 197–202, (2001).
- [120] T. Gungor, Ph.D. Thesis, Departement of physics Engineering, Hacettepe University, (2001).
- [121] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics. 80, pp. 438–445, (2003).
- [122] V.G. Rajeshmon, C. Sudha Kartha, "Role of precursor solution in controlling the optoelectronic properties of spray pyrolysed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films", Solar Energy 85, pp. 249–255, (2011).
- [123] M. Cao, Y. Shen, "A mild solvothermal route to kesterite quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles", Journal of Crystal Growth 318; pp. 1117–1120, (2011).
- [124] A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, D. Abou-Ras, I. Kötschau, H.W. Schock, R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, T. Voß, J. Schulze and A. Kirbs, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films solar cells from electroplated precursors: novel low-cost perspective", Thin Solid Films 517, pp. 2511–2514, (2009).
- [125] S. Schorr, A. Weber, V. Honkimäki and H.-W. Schock, "In-situ investigation of the kesterite formation from binary and ternary sulfides", Thin Solid Films 517, pp. 2461–2464, (2009).
- [126] Y. Cui, S. Zuo, J. Jiang, S. Yuan, J. Chu, "Synthesis and characterization of coelectroplated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films as potential photovoltaic material", Sol Energy Mater Sol Cells, pp. 313–316, (2011).
- [127] P. Fernandes, P. Salome, A. Cunha, "Growth and Raman scattering characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films". Thin Solid Films 517, pp. 2519–2533, (2009).
- [128] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S. Wei, "Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ", Appl. Phys. Lett. 96, 021902, pp. 2544–2548, (2010).
- [129] S. Prabakar, M. Dhanam, "CdS thin films from two different chemical baths—structural and optical analysis", Journal of Crystal growth 285, pp. 41–48, (2005).
- [130] J.A. Pintle, R.L. Morales, M.R. Merino, and J.A. Márquez, O.P. Moreno, O.Z. Angel, Journal of Applied Physics 101m 013712, (2007).
- [131] P. Roy and S.K. Strivastava, J. Phys. D. Appl. Phys. 39, pp. 4771–4776, (2006).
- [132] A.C. Rastogi, S. Salkalachen, "le comportement d'absorption optique de couches minces évaporées Cu_xS ", Thin Solid Films 97, pp. 191–199, (1982).
- [133] Lansdown A.B.G, Food and Chemical Toxicology. Vol. 29, no. 1, p. 57-64, (1991).
- [134] <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsnfrn/nfrn1064.html>.
- [135] <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsnfrn/nfrn0955.html>.
- [136] <http://www.wikipedia.org/wikipedia/thiourée.caractérisations-thiourée.htm>.

[137] http://fr.wikipedia.org/wiki/Chlorure_de_cuivre%28II%29.

[138] <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0057.html>.

[139] Cahiers de notes documentaires-Hygiène et sécurité du travail-N°178, 1^{er} trimestre, (2000).

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ABSORBENT LAYER OF THIN FILM SOLAR CELLS BASED $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Abstract

The objective of this work is to develop low cost solar cells with a relatively high efficiency, and respecting the environment. Our choice is oriented on the quaternary thin film $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) as a new film absorber with good physical properties (band gap energy from 1.4 to 1.5 eV with a large absorption coefficient over 10^4 cm^{-1}). In addition, whose impact on the environment is very harmful. We have adopted ultrasonic spray pyrolysis technique for CZTS layers deposition.

We have prepared a set of CZTS thin film with variable conditions such as substrate temperature, deposition time and salt of Zn source. The various post deposited characterizations have shown that the fundamental properties depend on the deposition conditions. The XRD spectra have shown that films obtained from zinc acetate have a coexistence of crystalline phase orientation CZTS preferentially along the direction [112] and ZnS phase. The value of the optical gap was found in the range from 0.92 to 2.2 eV, the low values of the gap are due to the formation of secondary phases and CTS Cu_xS while high values are due to the existence of ZnO and ZnS phases. The electrical measurements indicated that the films resistivity varies in [10^{-2} - $1 \Omega \cdot \text{cm}$].

Key Words: CZTS, spray ultrasonic, DRX, solar cell, electrical resistivity.

تحضير ودراسة الطبقات الماصة للخلايا الشمسية تستند لشرائح رقيقة Cu_2ZnSnS_4

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير شرائح رقيقة ماصة خاصة بخلايا شمسية, لهذا اخترنا فيلم رقيق الرباعي Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) الذي هو فيلم جديد ماص ذو خصائص فيزيائية جيدة (الطاقة ذات فجوة 1.4 - 1.5 إلكترون فولط مع معامل امتصاص كبير 10^4 سم), بسبب التكلفة المنخفضة وسهولة المزج بين مختلف العناصر الكيميائية, وبالإضافة إلى ذلك, فقد استعملنا تقنية الرش فوق الصوتية التي اعتمدت في تطوير شرائح CZTS.

أجل التمكن من عملية تحضير شرائح رقيقة بتقنية الرش, وإبداع الأفلام ذات نوعية مقبولة وبحث عن شروط عملية ومثلى. عوامل التجريبية المستعملة في هذه الدراسة هي أثر: مصدر كيميائي من الزنك (خلات/كلوريد), ودرجة الحرارة 280-360 درجة مئوية وزمن التحضير (45-75 دقيقة). مختلف الدراسات للفيلم المحضر CZTS قد أظهرت أن الخصائص الأساسية تعتمد على الشروط التجريبية: أطيف DRX أظهرت أن الأفلام التي تم الحصول عليها من خلات الزنك ذات طور أحادي بلوري CZTS في الاتجاه [112]. قيمة الفجوة تختلف بين 0.92 حتى 2.2 إلكترون فولط, وتنسب القيم المنخفضة من هذه الفجوة الى تشكل المراحل الثانوية Cu_xS وCTS بينما القيم العالية ترجع لوجود الزنك ZnO وZnS. القياسات الكهربائية تؤكد أن المقاومة تتراوح بين $[10^{-2} - 1 \Omega.cm]$.

الكلمات المفتاحية: CZTS, الرش فوق الصوتي, DRX, خلية شمسية, المقاومة الكهربائية.

Résumé

L'objectif de ce travail est de préparer des couches minces absorbantes destinées pour les cellules solaires. Notre choix est orienté sur le film mince quaternaire **Cu₂ZnSnS₄** (CZTS) qui est un nouveau film absorbeur, dotés de bonnes propriétés physiques (énergie de bande interdite 1,4-1,5 eV avec un grand coefficient d'absorption plus de 10^4 cm^{-1}). En raison de sa simplicité, son faible coût et surtout sa souplesse dans la combinaison de plusieurs composés chimiques. D'autre part, nous avons adoptés la technique spray pyrolyse à ultrason dans l'élaboration de couches CZTS.

C'est dans le but de maîtriser le procédé de dépôt de couches minces par spray, de déposer des films de qualité acceptable et de chercher des conditions opératoires optimales que nous avons effectué cette investigation. Les paramètres expérimentaux explorés dans cette étude sont les effets de: la source chimique de Zinc (acétate/chlorure), de la température de substrat (280-360°C) et du temps de dépôt (45-75mn). Les diverses analyses des films CZTS post déposés ont montrées que les propriétés fondamentales dépendent des conditions opératoires: les spectres de DRX ont montrés que les films obtenus à partir de l'acétate de zinc présentent une coexistence d'une phase cristalline de CZTS d'orientation préférentielle suivant la direction [112] et d'une phase ZnS. la valeur du gap optique varie de 0,92 à 2,2 eV, les faibles valeurs du gap sont dues à la formation des phases secondaires CTS et Cu_xS tandis que les fortes valeurs sont plutôt dues à l'existence de ZnO et ZnS . Les mesures électriques ont révélé que la résistivité varie dans le domaine [$10^{-2} - 1 \Omega \cdot \text{cm}$].

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

Annexe A

Annexe A**Résultats des analyses structurales**

Résultat des XRD et les plans d'orientation principaux pendant les phases de CZTS, tétragonales et cubiques de CTS et cubique de ZnS. Évaluation de la déviation maximale Δ , de chaque phase par rapport à la crête de CZTS [127].

<u>CZTS</u>		<u>Tétragonale - CTS</u>			<u>Cubique - CTS</u>			<u>Cubique - ZnS</u>		
$2\theta(^{\circ})$	hkl	$2\theta(^{\circ})$	hkl	$\Delta(^{\circ})$	$2\theta(^{\circ})$	hkl	$\Delta(^{\circ})$	$2\theta(^{\circ})$	hkl	$\Delta(^{\circ})$
28.44	112	28.54	112	0.10	28.45	111	0.002	28.50	111	0.06
32.39	200	33.07	200	0.14	32.96	200	0.03	33.03	200	0.09
33.02	400	–	–	–	–	–	–	–	–	–
47.33	204	47.47	112	0.15	47.31	220	0.02	47.40	220	0.08
56.09	312	56.32	312	0.13	56.13	311	0.04	56.24	311	0.16
56.20	116	–	–	–	–	–	–	–	–	–
76.41	332	76.68	316	0.27	76.39	331	0.02	76.56	331	0.14

Résultat de DRX de nos films CZTS.

$2\theta(^{\circ})$	14.78	26.56	28.49	33.88	37.94	39.01	41.42	47.41	51.74	56.27	57.81
(hkl)	002	–	112	200	202	211	114	220	031	116	224
Phase	$ZnSnO_3$	ZnS	CZTS	CZTS	CuS	ZnS	ZnS	CZTS	ZnS	CZTS	Sn_2S
Réf	[61]	[34]	[25-34]	[54]	[25]	[26]	[30]	[25]	[44]	[25]	[53]

Annexe B

Annexe B

Revue générale des propriétés électriques pour quelques CZTS

Les propriétés électriques des films de CZTS dépendent fortement de la concentration de dopant et des différents paramètres de croissance, généralement considéré dans différentes techniques de dépôt, comme : température de substrat, épaisseur de film, recuit thermique, débits de gaz, composition des solutions de jet, puissance de pulvérisation, ...etc. Le tableau I.3 récapitule les propriétés électriques de quelques films avant de CZTS. Il montre comment des propriétés électriques, de ces films, sont affectées par des techniques de dépôt utilisées dans des conditions autres qu'optimales.

<i>Matériau</i>	<i>Technique de dépôt</i>	<i>Concentration des porteurs (cm⁻³)</i>	<i>Mobilité (cm²/v s)</i>	<i>résistivité (Ω . cm)</i>	<i>Référence</i>
<i>Cu₂ZnSnS₄</i>	sulfurization of ion beam sputtered	8.2×10^{18}	6.3	0.16	[51]
<i>Cu₂ZnSnS₄</i>	hybrid sputtering	8.0×10^{18}	6.0	0.13	[64]
<i>Cu₂ZnSnS₄</i>	electrodepot	$>5 \times 10^{19}$	<0.1	>1.3	[26]
<i>Cu₂ZnSnS₄</i>	spray pyrolysis	3.8×10^{18}	12.6	1-100	[44]
<i>Cu₂ZnSnS₄</i>	spray pyrolysis	–	–	0.02–2	[25]
<i>Cu₂ZnSnSe₄</i>	co-evaporated	–	–	0.1–0.8	[106]
<i>Cu₂ZnSnSe₄</i>	co-evaporated	2.1×10^{17}	39.7	0.74	[106]

Tableau I.3. Propriétés électriques des différentes couches CZTSSe.

Annexe C

Annexe C

Propriétés fondamentales des sources utilisées

1. Acétate de Zinc [Zn(C₂H₃O₂)₂.2H₂O]

La fiche présente [133], donne les différentes propriétés physiques et chimiques de l'acétate de zinc, et les préventions qu'il faut prendre en cas d'utilisation :

Numéro CAS : 557-34-6.

Apparence : Solide cristallin, blanc.

Odeur : à odeur d'acide acétique.

Formule moléculaire brute : Zn(C₂H₃O₂)₂.2H₂O.

Masse molaire moléculaire : 219,38 (g/mole).

Densité : 1,735 g/ml à 20 °C.

Point de fusion : 237,00 °C.

Solubilité dans l'eau : 434,00 g/l à 20 °C.

Stabilité : Ce produit est instable dans les conditions suivantes:

Lorsqu'il est chauffé jusqu'à sa décomposition, il émet des fumées toxiques de dioxyde de carbone, de monoxyde de carbone et d'oxyde de zinc.

Incompatibilité : Ce produit est incompatible avec ces substances:

Les alcalins et leurs carbonates, les oxalates, les phosphates, les sulfures.

Conséquences éventuelles sur la santé (Toxicologie) :

Absorption : Ce produit est absorbé par les voies digestives.

Effets aigus : Irritation de la peau et des yeux; les poussières peuvent irriter le nez et la gorge, toux ou difficultés respiratoires; par analogie avec les sels solubles de zinc: si ingéré: brûlures de la bouche et de la gorge, vomissements, diarrhée, hémolyse, hématurie, anurie, dommages hépatiques accompagnés de jaunisse, hypotension, collapsus et convulsions.

Effets chroniques : le contact répété avec des solutions aqueuses de sels de zinc peut causer des réactions érythémateuses ou granulomateuses chez certains individus.

Premiers secours :

- Rincer abondamment les yeux avec de l'eau et consulter un médecin.
- Laver la peau au savon et à l'eau.



- En cas d'inhalation des vapeurs ou des poussières, amener la personne dans un endroit aéré.
- En cas d'ingestion, faire boire une grande quantité d'eau.
- Faire vomir la personne si elle est consciente, appeler un médecin.



2. Chlorure de zinc ($ZnCl_2 \cdot 2H_2O$)

La présente fiche [134], donne les différentes propriétés physiques et chimiques de du dichlorure de zinc dihydraté, et les préventions qu'il faut prendre en cas d'utilisation :

Numéro CAS : 7646-85-7.

Apparence : Hygroscopique ou Blancs.

Formule moléculaire : $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Masse molaire moléculaire : 136,29 (g/mole).

Densité : 3,95g/m³ à 20 °C.

Point de fusion : 290 °C.

Point d'ébullition : 732 °C.

Solubilité dans l'eau : 100 g/100 ml à 12.5 °C.



Conséquences éventuelles sur la santé Toxicologie :

Risque d'inhalation: L'évaporation à 20°C est négligeable; une concentration dangereuse de particules en suspension dans l'air peut cependant être atteinte rapidement par dispersion, surtout sous forme de poudre. Toux. Mal de gorge. Sensation de brûlure. Respiration difficile. Essoufflement. Symptômes d'effets retardés.

Danger chimiques : La substance se décompose en chauffant fortement , produisant des fumées toxiques de chlorure d'hydrogène et d'oxyde de zinc. La solution dans l'eau est un acide moyennement fort.

Ingestion : Douleurs abdominales. Sensation de brûlure dans la gorge et la poitrine. Mal de gorge. Nausées. Vomissements. Choc ou collapsus.

Contact avec les yeux : La substance est irritante pour les yeux et les voies respiratoires, il peut provoquer une rougeur et des douleurs.



3. Dichlorure d'étain dihydraté (SnCl₂.2H₂O)

La présente fiche [135], donne les différentes propriétés physiques et chimiques de du dichlorure d'étain dihydraté, et les préventions qu'il faut prendre en cas d'utilisation :

Numéro CAS : 7772-99-8.

Apparence : Cristaux incolores ou Blancs.

Formule moléculaire : SnCl₂.2H₂O.

Masse molaire moléculaire : 225,63 (g/mole).

Densité : 3,95g/m³ à 20 °C.

Point de fusion : 246,8 °C.

Point d'ébullition : 652 °C.

Solubilité dans l'eau : 90 g/100 ml à 20 °C.



Conséquences éventuelles sur la santé Toxicologie :

Risque d'inhalation: Une contamination dangereuse de particules en suspension dans l'air peut être rapidement atteinte par dispersion.

Danger chimiques : La substance se décompose en chauffant fortement, produisant des gaz toxiques et corrosifs. La substance est un réducteur fort et réagit avec les oxydants comme les nitrates, les peroxydes et les bases.

Ingestion : Nocif en cas d'ingestion, peut effectuer des douleurs abdominales, la diarrhée, les Nausées et les vomissements.

Contact avec les yeux : La substance est irritante pour les yeux et les voies respiratoires, il peut provoquer une rougeur et des douleurs.

Préventions :

- Aspiration locale ou protection respiratoire.
- Gants de protection.

- Lunettes de protection fermées ou protection oculaire associée à une protection respiratoire.
- Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail.



4. Thiourée (CS(NH₂))

La présente fiche [136], donne les différentes propriétés physiques et chimiques de du Thiourée (thio-urée) ou thiocarbamide, et les préventions qu'il faut prendre en cas d'utilisation :

Nom IUPAC: Thiocarbamide; Thiourée; Pseudothiourea; Isothiourée.

Numéro CAS : 62-56-6.

Apparence : Cristaux blancs.

Formule moléculaire : CS(NH₂).

Densité: 1,41

Masse molaire moléculaire : 76,121 (g/mole).

Point de fusion : 175 – 177 °C.

Point d'ébullition : 150 – 160 °C.

Solubilité dans l'eau : Aucune information découverte.

Conséquences éventuelles sur la santé Toxicologie :

Inhalation : Provoque une irritation des voies respiratoires. Les symptômes peuvent inclure la toux, l'essoufflement.

Ingestion: Nocif en cas d'ingestion. Peut affecter la moelle osseuse et par conséquent la numération des leucocytes, des hématies, et des plaquettes.

Contact avec la Peau: Provoque une irritation, une rougeur et des douleurs. Peut aussi provoquer des éruptions cutanées d'origine allergique. La lumière du soleil peut aggraver l'allergie de la peau.

Contact avec les Yeux: Provoque une irritation, une rougeur, et des douleurs.

Exposition Chronique: Une exposition chronique peut provoquer une lésion hépatique et un goitre (un grossissement de la glande thyroïdienne). Peut affecter la moelle osseuse qui peut provoquer un dommage du sang. Le matériau est un éventuel carcinogène chez les

humains.

Aggravation des Affections Préexistantes: Les personnes présentant des problèmes de peau préexistants peuvent être plus sensibles à cette substance.



5. Chlorure de cuivre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

La présente fiche [137], donne les différentes propriétés physiques et chimiques de du dichlorure de cuivre dihydraté, et les préventions qu'il faut prendre en cas d'utilisation :

Numéro CAS : 7447-39-4.

Apparence : Poudre bleu pale, Vert.

Formule moléculaire : $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Masse molaire moléculaire : 134,452 (g/mole).

Masse volumique : $3,386 \text{ g.cm}^{-3}$ (anhydre).

Densité : $3,95 \text{ g/m}^3$ à 20°C .

Point de fusion : 498°C (anhydre).

Point d'ébullition : 993°C .

Solubilité dans l'eau : $75,7 \text{ g/100 ml}$ à 25°C .



6. Le méthanol : Alcool méthylique ($\text{CH}_4\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$)

La présente fiche [138], donne les différentes propriétés physiques et chimiques du méthanol, et les préventions qu'il faut prendre en cas d'utilisation :

Numéro CAS : 67-56-1.

Apparence : Liquide incolore.

Odeur : d'odeur caractéristique.

Formule moléculaire : CH_3OH .

Masse molaire moléculaire : 32,0 (g/mole).

Point de fusion : -98°C .

Point d'ébullition : 65°C .



Densité relative (eau=1) : 0,79.

Solubilité dans l'eau : miscible.

Tension de vapeur à 20 °C : 12,3 KPa.

Densité de vapeur relative (air=1) : 1,1.

Densité relative du mélange air/Vapeur à 20 °C (air=1) : 1,01.

Température d'auto-inflammation : 464 °C.

Limites d'explosivité en volume% dans l'air : 5,5-44.

Conséquences éventuelles sur la santé (Toxicologie) :

Dangers physiques : Les vapeurs se mélangent bien à l'air et des mélanges explosifs se forment rapidement.

Dangers chimiques : Réagit violemment avec les oxydants en provoquant des risques d'incendie et d'explosion.

Risques d'inhalation : Une contamination dangereuse de l'air est rapidement atteinte lors de l'évaporation de cette substance à 20 °C.

Effets des expositions de courte durée : La substance est irritante pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. La substance peut avoir des effets sur le système nerveux central, entraînant une perte de conscience. L'exposition par ingestion peut entraîner la cécité et la mort. Les effets peuvent être retardés.

Effets des expositions prolongées ou répétées : Un contact répété ou prolongé avec la peau peut causer une dermatite. La substance peut avoir des effets sur le système nerveux central, entraînant des maux de tête persistants ou récidivants et des troubles de la vue.

Préventions :

- Pas de flammes nues, pas d'étincelles et interdiction de fumer et pas de contact avec les agents oxydants.
- Système en vase clos, ventilation, équipement électrique et éclairage protégés contre les explosions. Ne pas employer d'air comprimé pour remplir, vider ou manipuler. Employer des outils antidéflagrants.
- Eviter l'exposition des adolescents et des enfants !
- Ventilation. Aspiration locale ou protection respiratoire.
- Gants de protection et vêtements de protection.

- Lunettes de protection fermées ou protection oculaire associée à une protection respiratoire.
- Ne pas manger, ne pas boire ni fumer pendant le travail.

7. L'acide Fluorhydrique : Le fluorure d'hydrogène (HF)

La présente fiche [139], donne les différentes propriétés physiques et chimiques de l'acide fluorhydrique, et les préventions qu'il faut prendre en cas d'utilisation :

Numéro CAS : 7647-01-0.

Apparence : Liquide incolore et volatil.

Odeur : d'odeur irritante.

Formule moléculaire : HF.

Masse molaire moléculaire : 20,01 (g/mole).

Point de fusion : - 83,40 °C.

Point d'ébullition (à la pression atmosphérique) : 19,50 °C.

Densité (à 0 °C) : 1,002.

Densité de vapeur/air : 0,7



Propriétés chimiques : Le fluorure d'hydrogène est un composé stable à pouvoir réactif élevé, polymérisant facilement. Il est l'un des acides minéraux les plus forts. Il réagit vivement avec l'eau. En présence d'humidité, ses vapeurs produisent d'abondantes fumées blanches. Il attaque, la silice et les silicates (donc le verre); au cours de cette réaction, il se forme de l'hexafluorosilicate d'hydrogène, très volatil et corrosif. En absence d'eau, il n'attaque ni l'acier, ni le nickel, l'aluminium ou le cuivre. En revanche, ses solutions aqueuses attaquent la plupart des métaux avec dégagement d'hydrogène (réaction très violente avec les alcalins et les alcalinoterreux) ; seuls le platine, l'or, l'argent, le mercure ne sont pas attaqués. Les polymères fluorés résistent bien à l'action du fluorure d'hydrogène (téflons). Le polyéthylène et le polystyrène ne résistent qu'aux solutions aqueuses diluées. L'acide réagit violemment avec les bases fortes anhydres ou en solutions concentrées.

Risques toxiques :

L'acide fluorhydrique forme dans les tissus de l'organisme de nombreux sels parmi lesquels seuls le fluorure de calcium et le fluorure de magnésium sont relativement insolubles et stables, les autres étant solubles et dissociables, libérant l'ion fluor qui reste disponible pour poursuivre son action chimique sur les tissus. Très diffusible, l'ion fluor traverse la peau, les

tissus sous-jacents, puis les couches profondes en provoquant la nécrose par liquéfaction et même la corrosion des os.

Du point de vue métabolique, son avidité pour le calcium entraîne des hypocalcémies parfois gravissimes (état de choc, voire décès). La rapidité d'intervention, lors d'un contact avec l'acide, est parfois contrariée du fait du caractère douloureux des brûlures qui n'apparaît qu'après un certain temps (de 30 min à quelques heures parfois, selon la dilution de la solution). La pénétration de l'acide est rapide tant qu'il n'est pas neutralisé et surtout, dès qu'il a franchi l'épiderme et le derme : la nécrose est alors inévitable et nécessite la dissection des tissus. C'est pourquoi l'urgence des soins en cas de contact cutané avec cet acide est primordiale. Le risque d'absorption accidentelle par la bouche est particulièrement grave, les brûlures digestives locales se compliquant d'un risque général du fait du piégeage du calcium sanguin.

Premiers secours :

a) En cas de projection dans les yeux :

- Lavage immédiat de l'œil atteint, paupières écartées, durant 15 min à grande eau.
- Pas de collyre, mais éventuellement un soluté isotonique aux larmes.
- Adresser le brûlé immédiatement à l'hôpital le plus proche (urgences ou ophtalmologie) en précisant la nature de l'agent chimique responsable de la brûlure.

b) En cas de projection sur la peau :

- En cas de contact cutané avec HF, il faut en priorité enlever les vêtements souillés et laver à grande eau pendant 15 min au moins. Cette étape est essentielle.
- En cas d'atteinte corporelle jugée importante (plus de 20 cm²), on pourra pendant ce lavage prévenir l'hôpital le plus proche.
- Appliquer ensuite sur la brûlure un gel au gluconate de calcium à 2,5 % jusqu'à disparition de la douleur.
- On peut également faire des applications glacées de solution d'ammonium quaternaire pour calmer la douleur et désinfecter la brûlure.
- Si la superficie de la brûlure excède 20 cm², donner des comprimés ou ampoules buvables au gluconate de calcium.

c) En cas d'absorption accidentelle par la bouche :

- Ne pas faire vomir.
- Prévenir les pompiers pour une hospitalisation rapide.

- Ne rien boire sauf en cas d'attente (Long trajet); prévoir la prise de calcium à 5 % dans de l'eau (ampoules, comprimés).
- Si l'intoxiqué est inconscient, le mettre en position latérale de sécurité, surveiller le pouls et la respiration.

Prévention :

Elle passe par l'information des usagers : l'acide fluorhydrique est un acide corrosif, son utilisation comporte les mêmes risques que tous les acides corrosifs avec, en plus, une affinité pour le calcium sérique. De plus, la douleur ressentie de façon immédiate avec d'autres agents corrosifs purs ou dilués, peut apparaître tardivement lors d'une atteinte.

- Stockage de faibles quantités (quelques litres de solution au plus), dans un local ventilé adéquat, en récipient inerte (pas de verre).
- Douches et robinets à grand débit, fontaines oculaires obligatoires près du poste.
- Protection individuelle obligatoire : lunettes étanches, gants à manchette résistants à HF, bottes, tablier en PVC.
- Manipulations sous hotte (sorbonne) bien ventilée, derrière un écran. La hotte sera prévue en matériau compatible avec l'utilisation d'HF (pas de vitres en verre), utiliser de faibles quantités à la fois.
- Ne pas fumer pendant les manipulations.
- Aucun travail ne devrait être accompli à mains nues, même avec des solutions très diluées.