

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ DES FRÈRES MENTOURI – CONSTANTINE 1**  
**FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES**  
**DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre : .....

Série : .....

**THÈSE**

**POUR OBTENIR LE DIPLÔME DE DOCTORAT EN SCIENCES EN PHYSIQUE**

**Spécialité**

**PHYSIQUE ÉNERGÉTIQUE**

**THÈME**

**Elaboration et étude de structures à base de couches minces  
de ZnO et de chalcogénures (CIS, CZTS) pour des  
applications photovoltaïques**

Présentée Par :

**Samira GUITOUNI**

Soutenue le : 12/01/2017

*Devant le jury:*

<b>Président :</b>	<b>B. BOUDINE</b>	<b>Prof. Univ. Des Frères Mentouri –Constantine1</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>N. ATTAF</b>	<b>Prof. Univ. Des Frères Mentouri –Constantine1</b>
<b>Examineur :</b>	<b>S. BENATTALAH</b>	<b>M.C.A. Univ. Des Frères Mentouri –Constantine1</b>
	<b>A. DJELLOUL</b>	<b>Prof. Univ. Abbas Laghrour - Khenchela</b>
	<b>A. BENHAYA</b>	<b>Prof. Univ. Batna</b>
	<b>L. HADJERIS</b>	<b>Prof. Univ. Oum El-Bouaghi</b>

# REMERCIEMENTS

*Ce travail de recherche a été effectué au sein du Laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université des Frères Mentouri de Constantine1, sous la direction de Monsieur N.ATTAF, Professeur au Département de Physique de l'Université des Frères Mentouri de Constantine1.*

*El hamdou li ALLAH le tout puissant de m'avoir donné la volonté et la santé pour mener à bien ce présent travail.*

*Je tiens à remercier particulièrement Monsieur, N.ATTAF professeur à l'université des Frères Mentouri-Constantine1, pour m'avoir proposé ce sujet de recherche, pour m'avoir encadré, pour m'avoir guidé et encouragé dans ce travail de recherche, pour toutes les connaissances scientifiques et les conseils qu'il m'a apporté, pour la patience et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de ces années. Grâce à lui j'ai beaucoup appris.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur B.Boudine, professeur à l'université des Frères Mentouri-Constantine1, Je suis sensible à l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de relire ce manuscrit et de présider le Jury de Soutenance*

*J'exprime toute ma gratitude à Madame, S.Benattalah M.C.A à l'université des Frères Mentouri-Constantine1, Monsieur, A.Djelloul professeur à l'université de Abbas Laghrour-Khenchela et Monsieur, A.BENHAYA Professeur à l'université de Batna et le professeur L.HADJERIS à l'université de Oum el- Bouaghi pour avoir accepté de rapporter ce travail.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur M.S.Aida, professeur à l'université des Frères Mentouri-Constantine1, pour l'attention qu'il a porté à cette thèse, pour ses encouragements, sa constante disponibilité et son aide précieuse.*

*Je n'oublie pas mes collègues doctorants avec qui j'ai passé d'excellents moments: Je pense à M.Khammar, M.Messaoudi, L.Beddek, de m'avoir accompagné durant ces années de thèse. J'espère de tout cœur que nos chemins ne cesseront de se chevaucher*

*Je ne saurais oublier de remercier toutes les personnes qui me sont chères, en particulier mon mari et mon fils Mohamed, ma mère et mon père pour leurs encouragements, la confiance et le soutien morale dont ils ont fait preuve tout au long de ces années de thèse.*

---

# Table des Matières

---

# SOMMAIRE

---

<b>INDEX DES TABLEAUX ET DES FIGURES</b>	<b>I</b>
--	----------

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>1</b>
------------------------------	----------

## **CHAPITRE I: GENERALITES SUR LES CELLULES SOLAIRES**

I.1. Introduction	5
I.2. Notations préliminaires sur le rayonnement solaire	5
I.2.1. Dualité de la lumière	7
I.3. Energie solaire	8
I.3.1. Energie thermique	9
I.3.2. Energie photovoltaïque	9
I.4. Historique du photovoltaïque	9
I.5. Jonction PN	11
I.6. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque	12
I.7. Caractéristique physique des cellules photovoltaïques	14
I.7.1. Caractéristique Courant/Tension et schéma équivalent	14
I.7.2. Paramètres des cellules photovoltaïques	16
I.7.2.1. Courant de court-circuit, $I_{sc}$	16
I.7.2.2. Tension à circuit ouvert, $V_{oc}$	16
I.7.2.3. Facteur de forme, FF	17
I.7.3. Paramètres de diode	18
I.7.3.1. Courant de saturation $I_s$	18
I.7.3.2. Facteur d'idéalité n	18
I.7.3.3. Resistance série $R_s$	18

I.8. Pertes physiques es technologiques	19
I.8.1. Pertes physiques	19
a. Pertes par photons de grande longueur d'onde	19
b. Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons	19
c. Facteur de tension	19
d. Facteur de forme FF	19
I.8.2. Pertes technologiques	20
a. Réflectivité	20
b. Taux d'ombrage	20
c. Rendement d'absorption	20
d. Rendement de collecte	20
I.9. Générateur photovoltaïque	21

## **CHAPITRE II: LES CELLULES A BASE DE CZTS**

II.1. Les technologies de cellules photovoltaïques	23
II.1.1. La première génération	23
II.1.2. Seconde génération	23
II.1.3. Troisième génération	24
II.2. Les cellules à base de CZTS	25
II.2.1. Structure d'une cellule à base de CZTS	26
II.3. Le matériau CZTS au sein de la cellule solaire	27
II.3.1. Structures cristallines et propriétés optiques	27
II.3.2. Propriétés électriques	28
II.4. Les couches tampons semi conducteurs	30
II.5. Méthodes de préparation de couches minces de $Cu_2-II-IV-S_4$	31
II.5.1. Les techniques sous vide	31
II.5.2. Les techniques de dépôt par immersion	32
a) Electrodeposition	32
II.5.3. Les méthodes de dépôts non électrolytiques	32
II.5.4. La technique de spray pyrolyse	33
II.5.5. La synthèse et le dépôt pate	33
II.5.6. Le dépôt d'encre à base de nanoparticules	33

II.5.7. La technique sol-gel	33
II.5.8. Pulvérisation cathodique(Sputtering)	34
II.6. Evolution des travaux réalisés sur les couches absorbantes CZTS	34

## **CHAPITRE III: TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES D'ÉLABORATIONS & DE CARACTÉRISATIONS**

III.1. Elaboration des différents composants de la cellule	39
III.1.1. Substrat en verre	39
III.1.2. Contact avant (FTO)	39
III.1.3. Couche absorbante CZTS	41
III.1.3.1. Principe de spray ultrasonique	41
III.1.3.2. Montage expérimentales utilisées	41
III.1.3.3. Préparation des solutions	42
• Dopages aux nanoparticules d'or	43
III.1.3.4. Composition chimique envisagée pour l'élaboration des couches de CZTS	43
III.1.3.5. Paramètres de dépôt de la couche absorbante	43
III.1.4. La couche tampon	44
III.1.4.1. La couche CdS	44
III.1.4.2. La couche ZnS	45
III.1.5. Contact arrière (métallisation)	46
III.2. Les caractérisations physiques utilisées	47
III.2.1. Profilomètre	48
III.2.2. Diffraction des rayons X	48
III.2.2.1. Exploitation des spectres DRX	49
• La taille des grains	49
• Déterminations des déformations	49
III.2.3. Spectroscopie UV-Visible	50
III.2.4. Spectrométrie Raman	50
III.2.5. Microscopie électronique à balayage(MEB)	52
III.2.6. Caractérisation électrique	52
III.2.6.1. Mesures I(V) sous obscurité	52
III.2.6.2. Mesures I(V) sous illumination	54

III.2.6.3. Mesures C(V)	54
III.2.6.4. Caractérisation des états d'interface par la méthode de la conductance	55
III.2.6.4.1. La méthode de la conductance	55
1. Introduction	55
2. Mesures expérimentales	56

## **CHAPITRE IV:RÉSULTATS &DISCUSSION : COUCHES DEPOSEES**

### **PARTIE.1 :**

#### ***ELABORATION&CARACTERISATIONDES COUCHES MINCES CZTS***

##### ***Effet de la concentration de cuivre***

IV.1.1. Cinétique de croissance	58
IV.1.2. Gap optique	59
IV.1.3. Caractérisation structurales	61
IV.1.3.1. Diffraction des rayons X	61
IV.1.3.2. Spectroscopie Raman	65
IV.1.3.3. Taille des cristallites et déformation	67
IV.1.4. Composition et morphologie	68
IV.1.4.1. La composition des films	68
IV.1.4.2. Morphologie des films	70
IV.1.5. Propriétés optiques	72
IV.1.5.1. Transmittance	72
IV.1.6. Propriétés électriques	73

##### ***Effets de la température & du dopage par des nanoparticules d'or***

IV.1.1. Vitesse de croissance	74
IV.1.2. Caractérisation structurales	76
IV.1.2.1. Diffraction des rayons X	76
IV.1.2.2. Taille des cristallites et déformation	78
IV.1.3. Composition et morphologie	79
IV.1.3.1. La composition des films	79
IV.1.3.2. Morphologie des films	80

IV.1.4. Propriétés optique	82
IV.1.4.1. Transmittance	82
IV.1.4.2. Gap optique	83
IV.1.5. Propriétés électriques	84

## **Partie.2:**

### ***ELABORATION & CARACTERISATION DES COUCHES MINCES FTO, ZnS & CdS***

IV.2.1. Contact avant (FTO)	85
IV.2.1.1. Propriétés optique	85
a. Gap optique	86
IV.2.1.2. Propriétés électriques	87
a. Figure de mérite	87
IV.2.2. Couche tampon (ZnS et CdS)	87
IV.2.2.1. Couche tampon CdS	87
1. Propriétés structurales	87
2. Propriétés optiques	88
1.2. Gap optique et de désordre	89
1. Analyse des couches par microscope optique	89
IV.2.2.2. Couche tampon ZnS	90

## **CHAPITRE V: RÉSULTATS & DISCUSSION : HÉTÉROJONCTIONS (CZTS/CdS & CZTS/ZnS)**

V.1. Introduction	93
V.2. La Caractéristique Courant/Tension sous l'obscurité	94
V.2.1. Paramètres électriques de l'hétéro-structure	97
V.3. Caractérisation des états d'interface par la méthode de la conductance	102
V.3.1. La densité d'état d'interface	103
V.3.2. Niveaux énergétiques des états d'interface	105
V.4. La caractéristique Courant/Tension sous éclairage	106

<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	110
<b>RÉFÉRENCES</b>	113

---

# Sommaire des Figures et des Tableaux

---

# INDEX DES FIGURES ET DES TABLEAUX

---

## Figures

### CHAPITRE I: GENERALITES SUR LES CELLULES SOLAIRES

<b>Figure I.1:</b> Les différentes zones du spectre lumineux.	6
<b>Figure I.2:</b> Spectres Solaires relevés dans plusieurs conditions selon la convention AM. Source NREL solar spectrum.	7
<b>Figure I.3:</b> Rayonnement solaire direct.	8
<b>Figure I.4:</b> Schéma de la structure de bande d'une jonction pn et la courbure de bandes après mise en contact.	12
<b>Figure I.5:</b> a) Structure et b) diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque. Les dimensions respectives des différentes zones ne sont pas respectées.	13
<b>Figure I.6:</b> Caractéristique courant-tension d'une cellule PV a) obscurité b) sous éclairage c) schéma équivalent d'une cellule solaire idéale sous illumination.	15
<b>Figure 1.7:</b> Schéma équivalent d'une cellule.	15
<b>Figure 1.8:</b> Différents régimes selon la puissance d'éclairage.	17
<b>Figure 1.9:</b> Schéma descriptif d'un champ photovoltaïque.	21

### CHAPITRE II: LES CELLULES A BASE DE CZTS

<b>Figure II.1:</b> Les différents types de cellules solaires : a : cellule solaire à base de Si monocristallin ; b : cellule solaire à base de Si polycristallin; c : cellule solaire à base de Si amorphe; d : cellule solaire à base de CdTe; e : cellule solaire à base de CuInSe <sub>2</sub> ; f : cellule solaire multijonctions.	24
<b>Figure II.2:</b> Structure standard d'une cellule à base de CZTS.	26
<b>Figure II.3:</b> Deux configurations possibles pour la cellule solaire en couche	

mince :a) superstrat, b) substrat.	27
<b>Figure II.4:</b> Structure cristallines de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ : (a)Kësterite (b) Stannite.	28
<b>Figure II.5:</b> Alignement des bandes d'énergie de semi-conducteurs II-VI (Le niveau $E_v$ du ZnS est fixé arbitrairement à 0 eV)	31

## CHAPITRE III:TECHNIQUES

### EXPÉRIMENTALES D'ÉLABORATIONS & DE CARACTÉRISATIONS

<b>Figure III.1 :</b> Le dispositif complet de la technique Spray ultrasonique : (a) : Schéma de principe et (b): Photographie du système.	42
<b>Figure III.2 :</b> Dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des couches mince de sulfure de cadmium (CdS) par CBD.	45
<b>Figure III.3 :</b> Schéma de principe de dépôt par pulvérisation cathodique.	47
<b>Figure III.4 :</b> Principe de mesure de l'épaisseur par un profilomètre.	49
<b>Figure III.5 :</b> Illustration montrant la définition de $\beta$ à partir d'une raie de diffraction des rayons X.	51
<b>Figure III.6 :</b> Diffusions Raman Stokes et Anti-Stokes.	51
<b>Figure III.7 :</b> Diffractogrammes simulés des composés a) CZTS b) $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ c) ZnS.	53
<b>Figure III.8 :</b> Courbe $I(V)$ sous obscurité d'une cellule CZTS en échelle semi-log. La courbe en pointillés gris représente le même dispositif sans les résistances parasites (loi de Shockley). Les pointillés noirs verticaux délimitent les domaines dominés par les différents composants : court-circuits ( $R_{sh}$ ), diode (D) et résistance série ( $R_s$ ).	54
<b>Figure III.9 :</b> Le dispositif de la caractérisation $I(V)$ pour le test des hétérojonctions CZTS/CdS, ZnS (Labo. LCMI, Univ. Constantine 1).	55

## CHAPITRE IV: RÉSULTATS & DISCUSSION : COUCHES DEPOSEES

<b>Figure IV.1:</b> Influence de la concentration de cuivre sur l'épaisseur des films CZTS pour trois temps de dépôt (45, 60et 75 min).	59
<b>Figure IV.2:</b> Variation du : (1) : gap et (2) : désordre en fonction de la concentration de cuivre pour différents temps de dépôt.	60

<b>Figure IV.3 :</b> Spectres de diffraction des rayons X des couches CZTS élaborés à différents temps de dépôt (a, b et c) en fonction de la concentration de cuivre : (1) : 0.002M, (2) :0.005M, (3) :0.010M et (4) :0.015M.	62
<b>Figure IV.4 :</b> Domaine de stabilité de la phase CZTS [19].	65
<b>Figure IV.5:</b> Spectres Raman des couches CZTS en fonction de la concentration du cuivre pour des temps de dépôt égale à: (1) : 45min, (2) :60min et (3) :75min.	66
<b>Figure IV.6 :</b> Variation de: (a) La taille des cristallites, (b) Contraintes, en fonction de la concentration du cuivre et pour les trois temps de dépôt.	68
<b>Figure IV.7 :</b> Spectres EDX des couches minces de CZTS préparées par spray pour un temps de dépôt 60 min différents concentrations de cuivre : (a) 0.005M, (b) 0.010M et (c) 0.015M.	69
<b>Figure IV.8 :</b> Image MEB de films CZTS déposé à 60 min et à des différentes concentrations de cuivre (a) :0.005M, (b) :0.010M et (c) : 0.015M.	71
<b>Figure IV.9:</b> Spectres de transmittance des films CZTS préparés à différentes concentrations de cuivre en fonction de la longueur d'onde : (a) temps de dépôt de 45 min, (b) temps de dépôt égal à 60 min et (c) 75 min.	72
<b>Figure IV.10 :</b> Variation de la conductivité électrique a l'obscurité en fonction de la concentration de cuivre pour les trois temps de dépôt.	73
<b>Figure IV.11 :</b> Logarithme de la vitesse de croissance en fonction de l'inverse de la température pour le dépôt de CZTS pur et CZTS :Au par Spray pyrolyse.	75
<b>Figure IV.12 :</b> Spectres de diffraction aux rayons X des couches minces de CZTS préparées à différentes température : (1) CZTS :Au, (2): CZTS pur.	77
<b>Figure IV.13 :</b> Variation de: (1) La taille des cristallites, (2) Contraintes, en fonction de température du substrat.	78
<b>Figure IV.14 :</b> Spectres EDX des couches minces de CZTS :Au préparées par spray pour un temps de dépôt 60 min à différents température du substrat.	80
<b>Figure IV.15 :</b> Image MEB de films CZTS :Au déposé à 60 min et à des différentes températures du substrat.	82
<b>Figure IV.16:</b> Spectres de transmittance des films préparés à différentes température du substrat en fonction de la longueur d'onde : (1) : CZTS pur et (2) : CZTS :Au.	83
<b>Figure IV.17 :</b> Variation du gap en fonction de la température du substrat pour les films CZTS pur et CZTS:Au.	843
<b>Figure IV.18 :</b> La variation de la conductivité et la concentration des porteurs dans les couches minces CZTS :Au et CZTS pur.	84

<b>Figure IV.19 :</b> Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films SnO <sub>2</sub> : F préparés à différente pourcentage de fluor.	85
<b>Figure IV.20:</b> La variation, du gap optique et du désordre en fonction du dopage, des couches minces de FTO.	86
<b>Figure IV.21 :</b> Spectre des RX des films CdS élaborées par CBD, (a) : acétate de cadmium et (b) : sulfate de cadmium.	88
<b>Figure IV.22:</b> Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différents source de cadmium.	88
<b>Figure IV.23 :</b> Image par microscope optique des couches CdS élaborées par CBD, (a) : acétate de cadmium et (b) : sulfate de cadmium.	89
<b>Figure IV.24:</b> Le transmittance et la valeur de gap optique de film ZnS.	90

## CHAPITRE V: RÉSULTATS & DISCUSSION : HETEROJONCTIONS

(CZTS/CdS & CZTS/ZnS)

<b>Figure V.1 :</b> Coupe schématique de la structure CZTS/CdS,ZnS/FTO, réalisée.	93
<b>Figure V.2 :</b> Caractéristiques courant-tension des Hétérojonction CZTS/ZnS formées en fonction de température à différents concentration : (1):0.005M, (2):0.010M et (3):0.015M, à gauche : 60min et à droite : 75min.	95
<b>Figure V.3 :</b> Caractéristiques courant-tension des hétérojonctions CZTS/CdS formées en fonction de température à différents concentration : (1):0.002M, (2):0.005M, (3):0.010M et (4):0.015M pour un temps de dépôt égale 60min.	96
<b>Figure V.4 :</b> La variation de courant de saturation des hétérojonctions CZTS/ZnS formées en fonction de température à différents concentration : (1):60min et (2):75min.	97
<b>Figure V.5 :</b> La variation de courant de saturation des hétérojonctions CZTS/CdS formées en fonction de température à différents concentration : (1):60min.	98
<b>Figure V.6 :</b> La variation de résistance série des hétérojonctions CZTS/CdS formées en fonction de température à différents concentration : (1):60min.	98
<b>Figure V.7 :</b> La variation de la résistance série des hétérojonctions CZTS/ZnS formées en fonction de la température à différentes concentrations : (1):60min et (2) :75min.	98
<b>Figure V.8:</b> Diagramme de bande de l'interface ZnS/CZTS.	101

- Figure V.9 :** Diagramme de bande de l'interface CdS/CZTS [14]. 101
- Figure V.10 :** Caractéristique  $C(V)$  de la structure CZTS/ZnS pour différent concentration de cuivre. 102
- Figure V.11 :** Variations de  $G_p/\omega$  en fonction de la fréquence de mesure pour différentes températures de mesure et différent  $C_{Cu}$  (1) :0.005M, (2) :0.010M et (3) :0.015M pour les deux structures (a) : CZTS/ZnS et (b) CZTS/CdS. 103
- Figure V.12 :** Variations de la densité ( $D_{it}$   $cm^{-2}eV^{-1}$ ) des états d'interface en fonction de la température des deux structures :(1): CZTS/ZnS et (2): CZTS/CdS. 104
- Figure V.13 :** La variation du niveau d'énergie en fonction de la concentration de cuivre pour les deux structures. 105
- Figure V.14 :** Caractéristiques  $I(V)$  de l'hétérojonction CZTS/CdS/FTO à l'obscurité et sous éclaircissement pour différent concentration de cuivre : (1) :0.002 M, (2) :0.005M, (3) :0.010M et (4) :0.015M. 108
- Figure V.15 :** Caractéristiques  $I(V)$  de l'hétérojonction CZTS/ZnS/FTO à l'obscurité et sous éclaircissement pour différent concentration de cuivre : (1) :0.005M, (2) :0.010M et (3) :0.015M. 108

# Tableaux

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

<b>Tableau .1 :</b> Réserves et production d'indium et de tellure [4-6].	2
--	---

## CHAPITRE I: GENERALITES SUR LES CELLULES SOLAIRES

<b>Tableau I.1:</b> Propriétés des matériaux utilisés dans les cellules solaires.	22
---	----

## CHAPITRE III: TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

### D'ÉLABORATIONS & DE CARACTÉRISATIONS

<b>Tableau III.1 :</b> Etat de l'art de quelques films de SnO <sub>2</sub> dopé au fluor (FTO).	40
---	----

<b>Tableau III.2 :</b> Composés de la solution utilisée dans l'élaboration de couches FTO par spray ultrasonique.	40
---	----

<b>Tableau III.3 :</b> Composés de la solution utilisée pour l'élaboration du CZTS par spray ultrasonique.	43
--	----

<b>Tableau III.4 :</b> Tableau récapitulatif des conditions expérimentales du CZTS.	44
---	----

<b>Tableau III.5 :</b> Composés du bain chimique d'élaboration du CdS.	45
--	----

<b>Tableau III.6 :</b> Fréquences de vibration Raman du CZTS, et des différentes phases secondaires Possibles.	52
--	----

## CHAPITRE IV: RESULTATS & DISCUSSION : COUCHES DEPOSEES

<b>Tableau IV.1 :</b> Enthalpie de formation $\Delta H_f$ (eV) de CZTS et des composés secondaires (Cu <sub>2</sub> S, CuS, ZnS, SnS, SnS <sub>2</sub> , Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> ) [18].	64
--	----

<b>Tableau IV.2 :</b> Tableau quantitatif du rapport Cu/(Zn+Sn), Zn/Sn, Cu/Zn et S/métal pour les couches de CZTS déposés à 60 min avec la méthode EDX	70
--	----

<b>Tableau IV.3 :</b> Épaisseur des dépôts de CZTS pur et dopé par des nanoparticules d'or en fonction de la température de dépôt.	74
--	----

<b>Tableau IV.4 :</b> Tableau quantitatif du rapport Cu/(Zn+Sn), Zn/Sn, Cu/Zn et	
--	--

S/métal pour les couches de CZTS :Au déposés à 60 min avec la méthode EDX pour différent température du substrat.	79
<b>Tableau IV.5 :</b> Tableau comparatif des résultats entre les deux précurseurs de cadmium utilisés pour déposer les couches de CdS.	89
<b>Tableau IV.6 :</b> Propriétés des films ZnS élaboré par spray à 400°C pondant 10 minutes.	91

## CHAPITRE V: RÉSULTATS & DISCUSSION : HETEOJONCTIONS

(CZTS/CdS & CZTS/ZnS)

<b>Tableau V.1 :</b> Paramètres électriques de l'hétérojonction CZTS/ZnS/FTO.	99
<b>Tableau V.2 :</b> Paramètres électriques de l'hétérojonction CZTS/CdS/FTO.	99
<b>Tableau V.3 :</b> Détails sur les états de pièges à l'interface CZTS/ZnS et CZTS/CdS.	106
<b>Tableau V.4 :</b> Différentes mesures ( $\eta$ , $V_{oc}$ , $J_{sc}$ , FF) en fonction de la concentration du cuivre pour les deux structures.	107

.

---

# Introduction Générale

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Aujourd'hui le développement rapide de l'industrie nous convertit à être plus dépendant de l'énergie. Les sources des énergies traditionnelles comme le charbon, le pétrole et le gaz sont à la fois limitées et constituent une grave menace pour les organismes vivants et l'environnement. Une des méthodes les plus prometteuses pour lutter contre ces problèmes est l'énergie solaire, qui est contrairement aux autres sources d'énergies, abondante et propre, d'autre part annuellement elle fournit à la terre une énergie supérieure à celle de la consommation mondiale. L'électricité est l'une des plus efficaces formes non polluantes et silencieuses de conversion de l'énergie solaire, elle se produit au moyen d'un dispositif de conversion appelée « Cellule solaire », basé sur un effet dit « Effet photovoltaïque » [1]. Les atouts principaux de l'énergie solaire sont une réserve quasi-inépuisable à notre échelle, ainsi que son accessibilité géographique, en dépit de son intermittence. Le solaire photovoltaïque (PV), dont la recherche a débuté dans les années 1950, est l'une des techniques les plus prometteuses pour récupérer cette énergie est basé sur les propriétés des semi-conducteurs formant une jonction p-n : les électrons présents sur la bande de valence sont excités dans la bande de conduction par les photons d'énergie supérieure à la bande interdite. Ils sont ensuite collectés sous forme de photocourant, et sous une tension non nulle, dans le circuit extérieur grâce à l'effet de la jonction p-n conduisant à la production d'énergie électrique. Celle-ci a connu de nombreux développements et plusieurs technologies ont émergé à ce jour. Parmi les différentes technologies photovoltaïques, les cellules en couches minces présentent des avantages significatifs. Si la technologie dite de première génération à base de silicium est amenée à continuer de dominer le marché et est basée sur un élément abondant et non toxique, il existe un marché pour les cellules solaires dites en couches minces, aujourd'hui basées soit sur le diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (appelé par la suite CIGS) soit sur le tellure de cadmium (CdTe). Les réserves et les volumes de production de l'indium ou du tellure pourraient être insuffisants pour couvrir une importante augmentation de la demande (Tableau .1), sans compter une possible concurrence avec d'autres filières (par exemple certaines technologies d'écrans plats ou tactiles utilisent des oxydes transparents conducteurs contenant de l'indium). Ainsi, l'approvisionnement de la filière CIGS en indium et de la filière CdTe en tellure pourrait poser problème dans les décennies à venir [2,3].

	<i>Tonnes nécessaires par GW<sub>c</sub> photovoltaïque</i>	<i>Production annuelle (en tonnes)</i>	<i>Nombre d'années de réserves exploitables au rythme de production actuel</i>
Te	47	475	45
In	20	600	22

**Tableau .1** : Réserves et production d'indium et de tellure [4-6].

Dans ce contexte, il paraît judicieux de développer un nouveau matériau pour les panneaux photovoltaïques en couches minces basé sur des éléments à l'approvisionnement plus pérenne à long terme. A cet effet, deux matériaux ont émergé et peuvent être considérés comme une alternative prometteuse du CIS et CdTe, en l'occurrence, le sulfure d'étain (SnS) et le  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS). Dans un même temps, dans l'optique d'une réduction des coûts de fabrication, un nouveau procédé, appelé spray pyrolyse, a été développé. La méthode spray ultrasonique est une technique non coûteuse, facile à mettre en œuvre et offre la possibilité de déposer des films sur des larges surfaces et élaborer les différentes couches constituantes de la cellule solaire dans lequel s'inscrit cette thèse.

Cette thèse est consacrée à l'élaboration d'un nouveau matériau semi-conducteur quaternaire ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) utilisé pour des applications photovoltaïques. Ce matériau a l'avantage de combiner les propriétés suivantes :

- Basé uniquement sur des éléments abondants, non toxiques et bon marché
- Fort coefficient d'absorption de la lumière visible (permet d'utiliser une épaisseur faible de matériau)
- Un gap (largeur de bande interdite) qui est compris entre 1.0 et 1.5 eV selon soufre/sélénium (plus la quantité de soufre est importante plus le gap augmente) [7-9].

La valeur du gap (largeur de la bande interdite) est un paramètre très important pour obtenir des cellules solaires efficaces, car c'est elle qui fixe le rendement thermodynamique maximum, donné par la courbe de Queisser-Schockley [10]. Pour obtenir des rendements compétitifs il faut donc utiliser un matériau ayant un gap compris entre environ 0.9 et 1.6 eV, critère que remplissent les composés CZTS.

Le but de cette étude est la synthèse et la caractérisation des couches minces de CZTS par la méthode de spray ultrasonique en vue de leur application dans la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire. Au début, on étudie l'influence de divers paramètres expérimentaux de pulvérisation comme la concentration de cuivre, le temps de dépôt et la température de substrat sur les propriétés optoélectroniques des films CZTS, ainsi nous avons réalisé des dopages avec

des nanoparticules d'or et étudié leurs effets sur les propriétés des couches CZTS avec différentes températures du substrat sera étudié en détail. Dans la deuxième partie de cette thèse, nous avons, également, réalisé et caractérisé des hétérojonctions avec deux différentes couches tampons (CZTS/CdS et CZTS/ZnS) qui ont montré un bon caractère redresseur et avons étudié l'influence de celles-ci sur les paramètres électriques sous obscurité ( $I_s$ ,  $n$ ,  $R_s$ ...) sur les mécanismes de transport à travers ces jonctions.

Ce manuscrit se présente en cinq chapitres :

Chapitre I : Ce chapitre sera consacré à la définition des différentes sources d'énergie existantes, à savoir les énergies renouvelables et non renouvelables. Dans ce contexte nous montrerons l'importance des énergies non renouvelables, notamment l'énergie photovoltaïque. Ainsi porter les bases de la théorie des cellules solaires à partir de la caractéristiques  $I(V)$  de la jonction PN sous obscurité et sous éclairage est également expliqué en détail. Ensuite, nous présentons une description détaillée des différents paramètres de performance du dispositif comme  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$  FF etc., et enfin nous citons les différents facteurs de pertes (physique et technologique) influents sur le rendement de conversion.

Chapitre II : Il porte sur une brève définition des différents types de cellules solaires commercialisées. Une discussion détaillée sur le matériau CZTS est présentée y compris les propriétés structurales, optiques et électriques, qui seront suivie d'une description des techniques expérimentales les plus sollicitées pour l'élaboration de ce semiconducteur. Comme notre travail porte sur l'élaboration du  $Cu_2ZnSnS_4$  par la technique spray pyrolyse, cette dernière sera présentée. On terminera ce chapitre par un survol de la littérature existante sur la fabrication des cellules photovoltaïques à base de  $Cu_2ZnSnS_4$ (CZTS).

Chapitre III : C'est une description détaillée des procédures expérimentales qui étaient suivie pour la préparation des couches minces des différents matériaux (CZTS, FTO, CdS et ZnS) qui rentrent dans la fabrication de la cellule solaire à base du CZTS, ainsi que les conditions expérimentales de préparation des échantillons. Puis nous présentons le principe des techniques expérimentales de caractérisation adoptées le long de ce travail, ainsi que les modèles théoriques utilisés pour l'exploitation des résultats obtenus.

Chapitre IV : Consiste à la présentation des résultats expérimentaux des diverses couches minces réalisées et leurs interprétations. Ce chapitre est organisé en deux parties, dans la première partie nous présentons l'effet d'un paramètre expérimental sur les propriétés

fondamentales de CZTS, l'effet de la concentration du cuivre, l'effet de la température du substrat et le dopage avec des nanoparticules d'or, tandis que dans la deuxième partie est consacrée aux résultats des diverses autres couches (CdS, ZnS et FTO).

Chapitre V : Enfin, les cellules solaires à base de l'hétérojonction FTO/CdS/CZTS et FTO/ZnS/CZTS formées à partir de ce matériau sont caractérisées dans ce chapitre qui est consacré à l'étude des structures réelles réalisées dans le cadre de cette thèse et à l'extraction des différents paramètres à l'obscurité : courant de saturation  $I_s$ , résistance série  $R_s$ , facteur d'idéalité  $n$  et la barrière de potentiel  $\phi_B$ . Ainsi, les caractéristiques  $I(V)$  ont été mesurées sous éclairage, elles permettent de déterminer le rendement de conversion, la tension de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ), le courant de court-circuit ( $I_{sc}$ ) et le facteur de forme (FF), selon les conditions de synthèse du matériau et sa composition.

# Chapitre I

---

## Généralités sur les Cellules Solaires

---

**I.1.Introduction :**

De nos jours, l'homme à sa disposition sur la Terre de nombreuses sources d'énergie. Les plus utilisées sont les énergies dites fossiles (charbon, pétrole, gaz) car non renouvelables et issues d'un long processus de transformation de la matière organique, parce qu'elles sont faciles à exploiter, et rentables. Cependant, pour différentes raisons, il s'avère que ces énergies ne peuvent plus être utilisées. Tout d'abord, les réserves d'énergie fossiles commencent à s'amoinrir. Ensuite, en raison de la très forte demande en provenance des pays émergents comme la Chine, le Brésil et l'Inde ...etc. Les prix de ces énergies ont connu des augmentations durant la dernière décennie, les rendant inabordables pour certains. Et puis, lors de leur utilisation, ces énergies émettent une grande quantité de gaz à effet de serre (dioxyde de carbone, notamment) qui participent fortement à la pollution de l'air et au réchauffement planétaire. L'impact combiné de ces deux fléaux génère un problème grandissant pour l'avenir de la Terre et les êtres vivants.

Par ailleurs, de nombreuses énergies abondantes non polluantes, ou renouvelables se trouvent partout à la surface du globe qui pourrait être exploitées par l'homme. Entre autres, on distingue l'énergie éolienne, l'énergie nucléaire, l'énergie hydroélectrique et l'énergie solaire. Mais l'énergie éolienne n'est pas assez rentable, au sens qu'elle ne permet pas de produire beaucoup d'énergie par unité de surface. L'énergie nucléaire, même si elle a un fort rendement, produit des déchets très polluants et peu dégradables. De plus elle fait peur en raison des graves accidents qui peuvent se produire (catastrophe de Tchernobyl), et en raison du risque de prolifération nucléaire. L'énergie hydroélectrique a un bon rendement mais son installation, n'est pas disponible partout, et la plupart des espaces qui lui sont propices sont déjà saturés de barrages. L'énergie solaire, elle est disponible partout à la surface du globe, en quantité égale dans l'année, et a un rendement qui s'améliore grâce à la technologie actuelle des matériaux en couches minces. Elle est de plus en plus facile à être exploitée. Elle semble être la source la plus prometteuse pour l'avenir énergétique mondial. C'est dans cet objectif intéressant qu'entre ce travail de thèse, consacre à la réalisation et l'étude de nouveaux photogénérateurs solaires.

**I.2. Notions préliminaires sur le rayonnement solaire :**

Le développement, l'optimisation et la caractérisation de cellules photovoltaïques impliquent une certaine connaissance de la source d'énergie utilisée : le soleil est constitué principalement de gaz, dont la fusion continue se produire une quantité d'énergie phénoménale. La fusion atomes d'hydrogène en atomes d'hélium permet en effet d'atteindre des températures de l'ordre de 20 millions de degrés Kelvin (Honsberg [1]). Cette énergie se traduit par l'émission d'un

rayonnement composé de longueurs d'onde, majoritairement comprises entre  $0.2\mu\text{m}$  et  $3\mu\text{m}$ .

Hors atmosphère le rayonnement émis par le soleil (AM0) est constitué de :

9% d'UV ( $0.1 < \lambda < 0.4\mu\text{m}$ )

43% de visible ( $0.4 < \lambda < 0.75\mu\text{m}$ )

48% d'infrarouge ( $0.75 < \lambda < 5\mu\text{m}$ )



**Figure I.1 :** Les différentes zones du spectre lumineux.

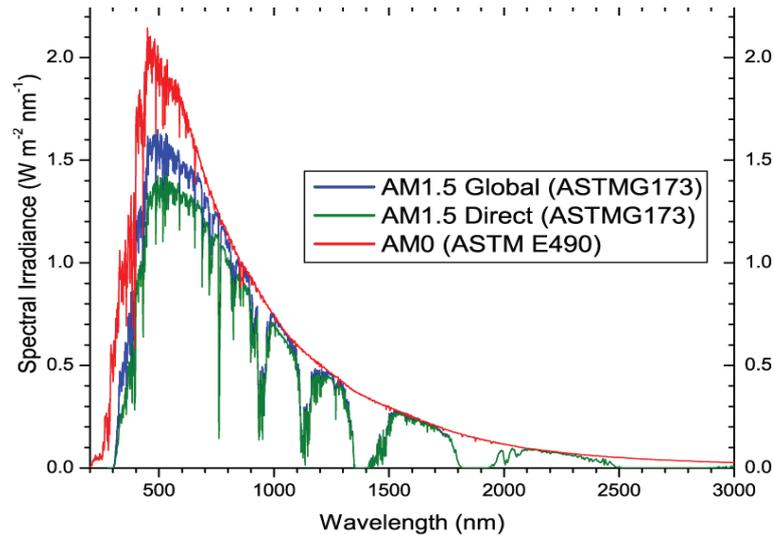
On représente le rayonnement solaire par un spectre donnant l'irradiance en fonction de la longueur d'onde (Figure I.1). Pour le soleil, ce spectre est comparable à celui d'un corps noir à une température d'environ  $5800\text{K}$ . A la surface de la terre, le spectre solaire n'est plus le même que dans l'espace, car il est pondéré par l'absorption des molécules présentes dans l'atmosphère ( $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,...). Les conditions climatiques ainsi que la présence de particules (aérosols) influencent également la valeur réelle du spectre. Pour pouvoir comparée les performances des cellules solaires et qualifier les différents spectres solaires on doit utiliser la notion d'Air-masse (AM), ou « masse atmosphérique ». Sa valeur dépend de la pression, de l'altitude et de l'angle d'incidence des rayons lumineux.

L'intégration de l'irradiance sur la totalité du spectre permet d'obtenir la puissance  $P$  (en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ) fournie par le rayonnement. Pour simplifier on utilise les notations suivantes [2]:

AM0 : Hors atmosphère (applications spatiales).  $P \approx 1.36 \text{ KW}\cdot\text{m}^{-2}$

AM1 : le soleil est au zénith du lieu d'observation (à l'équateur)

AM1.5G : spectre standard, le soleil est à  $45^\circ$ .  $P \approx 1 \text{ KW}\cdot\text{m}^{-2}$ .



**Figure I.2 :** Spectres Solaires relevés dans plusieurs conditions selon la convention AM. Source NREL solar spectrum.

### I.2.1. Dualité de la lumière :

La lumière peut être considérée sous forme d'ondes électromagnétiques de longueur d'onde  $\lambda$  ou sous forme de photons corpuscules possédant une énergie  $E$  liée à  $\lambda$  par la relation (I.1).

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{I.1})$$

Avec :

$h$  : constante de Planck (J.s).

$c$  : vitesse de la lumière dans le vide ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

$\nu$  : Fréquence ( $\text{s}^{-1}$ ).

$\lambda$  : Longueur d'onde (m).

La notion de dualité onde/corpuscule est importante pour comprendre les phénomènes d'interaction entre un rayonnement et un matériau. L'absorption d'un rayonnement par un matériau s'explique en effet simplement par l'échange d'énergie entre les atomes du matériau et les corpuscules de la lumière. Le coefficient d'absorption  $\alpha$  (en  $\text{m}^{-1}$ ) dépend de la longueur d'onde des photons incidents ainsi que du coefficient d'extinction  $K$  selon la relation (I.2).

$$\alpha = \frac{4\pi K}{\lambda} \quad (\text{I.2})$$

En générale, les courtes longueurs d'ondes (très énergétiques) sont donc plus facilement absorbées. Cependant, le coefficient d'extinction d'un matériau varie également avec la longueur

d'onde, ce qui peut faire varier cette tendance. Le phénomène d'absorption est décrit par la loi de Beer-Lambert.

$$I = I_0 \exp(-\alpha X) \quad (I.3)$$

Avec :

$I$  : Intensité de la lumière incidente (W).

$I_0$  : Intensité de la lumière sortante (W).

$X$  : longueur du trajet optique (m).

Les photons les plus énergétiques sont donc absorbés en quasi-totalité à proximité immédiate de la surface éclairée. En revanche, une partie des photons moins énergétiques peut traverser une partie du matériau, voire sa totalité, sans être absorbée.

### I.3.Énergie solaire :

L'énergie solaire est l'énergie reçue par la terre provenant du soleil, véhiculée par son rayonnement diffuse à travers l'atmosphère.

Dans l'espace, l'énergie des photons peut être utilisée, par exemple pour propulser une voile solaire. Sur Terre, l'énergie solaire est à l'origine du cycle de l'eau, du vent et de la photosynthèse créée par le règne végétal, dont dépend le règne animal via les chaînes alimentaires. L'énergie solaire est donc à l'origine de toutes les énergies sur Terre à l'exception de l'énergie nucléaire, de la géothermie et de l'énergie marémotrice.

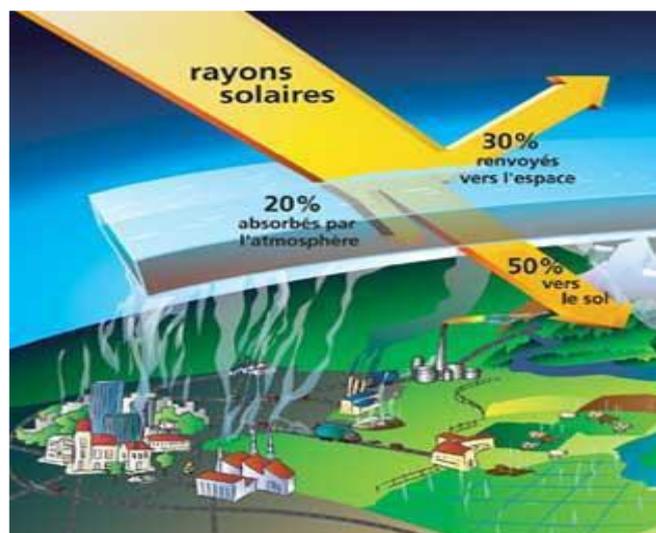


Figure I.3: Rayonnement solaire direct [3].

L'Homme utilise l'énergie solaire pour la transformer en d'autres formes d'énergie : énergie alimentaire, énergie cinétique, énergie thermique, électricité ou biomasse. Par extension, l'expression « énergie solaire » est souvent employée pour désigner l'électricité ou l'énergie thermique obtenue à partir de cette dernière.

L'énergie solaire est disponible partout sur Terre. Chaque mètre carré reçoit en moyenne 2 à 3 kWh/jour en Europe du Nord, 4 à 6 kWh/jour en région Provence Alpes Côte d'Azur (PACA), ou entre les tropiques et en Algérie reçoit, soit près de 3000 heures d'ensoleillement par an et une irradiation variant entre 4 et 7 kWh/jour près de 1700 kWh/m<sup>2</sup>/an au nord et 2263 kWh/m<sup>2</sup>/an au Sud du pays [4]. Si les variations saisonnières été/hiver ne sont que de 20% entre les tropiques, elles sont d'un facteur 2,5 dans le nord de la France. L'exploitation de cette énergie peut se faire de deux manières :

### **I.3.1. Énergie thermique :**

L'énergie solaire est récupérée sous forme de chaleur en trois gammes de températures : faible, modérée et haute par des capteurs plans à liquide caloporteur. On chauffe ainsi l'eau sanitaire, les maisons, les piscines... Les rendements sont de 30 à 60% et les températures atteignent 60 à 80°C.

### **I.3.2. Énergie photovoltaïque :**

La conversion photovoltaïque est la transformation de l'énergie du photon en énergie électrique grâce au processus d'absorption de la lumière. Le terme « photovoltaïque » vient du grec « phos, photo » qui désigne la lumière et de « voltaïque », mot dérivé du physicien italien Alessandro VOLTA, connu pour ses travaux sur l'électricité. Une cellule photovoltaïque est donc une machine à produire de l'électricité sans mouvement circulaire, sans vapeur d'eau sous pression, sans turbine, sans refroidissement (sauf dans le cas des systèmes à concentration). Dès qu'elle est éclairée par de la lumière, elle se met à fonctionner.

## **I.4. Historique du photovoltaïque :**

C'est en 1839 qu'Edmond Becquerel découvre le processus de l'utilisation de l'ensoleillement pour produire du courant électrique dans un matériau solide [5].

En 1873 Willoughby Smith découvre la photoconductivité du sélénium, et en 1875, Werner Von Siemens expose devant l'académie des sciences de Berlin un article sur l'effet photovoltaïque dans les semi-conducteurs, en 1877 W.G. Adams et R.E. Day développent une jonction solide à

base de sélénium dont le rendement était de l'ordre de 1%. Cependant, la première véritable vision de l'énergie photovoltaïque est due à Charles Fritts, qui, en reprenant les travaux d'Adams et Day, a cherché à établir un développement industriel des cellules au sélénium. Fritts pensait pouvoir faire concurrence aux technologies de production électrique naissantes de l'époque, sa vision était que chaque bâtiment pouvait être équipé de cellules solaires et être indépendant de la distribution centralisée. Par la suite, Albert Einstein a découvert en 1905, en travaillant sur l'effet photoélectrique, que la lumière n'avait pas qu'un caractère ondulatoire, mais que son énergie était portée par des particules, les photons.

En 1954, Carl Fuller, au sein des laboratoires de la société Bell, cherchait à améliorer les diodes au silicium en y introduisant certains dopants. Son collègue Gerald Pearson eut l'idée de mesurer le courant produit sous illumination par les diodes de Fuller. À la surprise générale, un courant important fut observé. Ce fut le début d'un véritable projet de cellules solaires au sein de la société Bell où un rendement de 6 % fut rapidement démontré. 1954 est aussi le début des cellules en couches minces basées sur des diodes Schottky avec le CdS. À cause de leur prix élevé, la seule véritable, mais très importante, application pour les premières cellules solaires a été dans le domaine spatial qui fut le terrain de développement du photovoltaïque jusqu'au début des années 70. Dans ce domaine, l'année 1958 voit le lancement de plusieurs satellites équipés de systèmes photovoltaïques. La forte pression du programme spatial engendre des progrès très rapides en termes de rendement des cellules. De 8 % en 1957, et 9 % en 1958, on atteint 10 % en 1959 pour arriver à 14 % en 1960. Les années 60 voient un ralentissement de l'évolution du rendement des cellules au silicium mais des progrès rapides se sont réalisées en ce qui concerne les cellules à base de CdS [3]

Cependant, au cours de la période 1974-1985 qui couvre, pratiquement, les deux chocs pétroliers, la technologie photovoltaïque terrestre a progressé régulièrement par la mise en place de plusieurs centrales de quelques mégawatts, et même est devenue familière des consommateurs à travers de nombreux produits de faible puissance y faisant appel: montres, calculatrices, balises radio et météorologiques, pompes et réfrigérateurs solaires [3].

En 1986, Tang publia la première hétérojonction organique, suivie 5 ans plus tard par Hiramoto qui concevra la première structure interpénétrée à base de petites molécules par coévaporation.

Trois ans plus tard, la première hétérojonction dans le volume a été attribuée à Yu. Cedernier fabriqua avec la collaboration de Hall la première hétérojonction en 1995.

En 2001, SHMIDT-MENDE réalisent une cellule solaire auto-assemblée à base de cristaux liquides de hexabenzocoronene et pérylène. En 2008, l'entreprise Fujikura (fabriquant de composés électroniques) est parvenue à faire fonctionner une cellule photovoltaïque organique

de type DSSC (Dye-Sensitized Solar Cell ou cellule Grätzel) en continu à une température de 85°C et à taux d'humidité de 85% pendant 1000 heures.

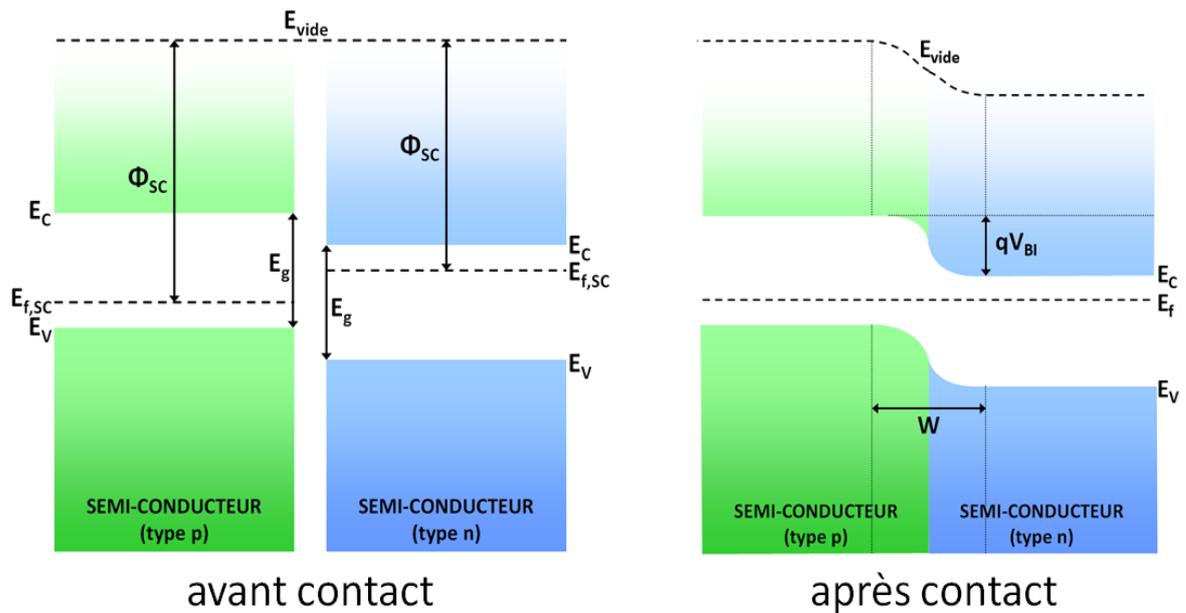
Au niveau mondial, l'appareil de production de la filière photovoltaïque s'est très fortement développé dans les années 2011-2012, pendant lesquelles la surcapacité de production a provoqué une forte baisse des prix. Sur cette même période, le marché s'est consolidé au niveau mondial, avec la réduction du nombre d'acteurs et l'apparition de quelques géants ayant des capacités de production annuelle supérieures à 1 GW.

Durant ces dernières années le marché du Photovoltaïque s'est considérablement développé avec l'amélioration du rendement de conversion et la réduction des coûts de production due à la substitution du Si par d'autres matériaux [6].

### **I.5. Jonction PN :**

La mise en contact de deux semi-conducteurs de dopages différents (n et p) conduit à une jonction dite PN. Cette mise en contact a pour effet direct le déplacement de charges des zones de forte concentration vers les zones de faible concentration. Ces déplacements créés laissent des atomes ionisés fixes, qui génèrent un champ électrique interne. Ce champ électrique va augmenter jusqu'à atteindre une valeur qui va stopper le déplacement des charges du fait d'une barrière de potentiel trop élevée. Ce champ électrique s'oppose à la diffusion des charges correspond à un potentiel de diffusion qui est caractérisé par la courbure de bande de chaque côté de la jonction (à l'interface entre les deux SC).

La zone où les atomes ont été ionisés par le départ des charges s'appelle la zone de déplétion (W) et sa largeur dépend de la concentration du dopage dans le SC, elle diminue lorsque la concentration en dopant augmente. Le potentiel électrique présent dans la zone de déplétion s'appelle le potentiel du champ électrique interne ou built-in potential, VBI (Figure I.4). D'autre part, lorsque les deux SC en contacts ont le même gap, on appelle cela une homojonction, et lorsque les deux gaps sont différents, c'est une hétérojonction.



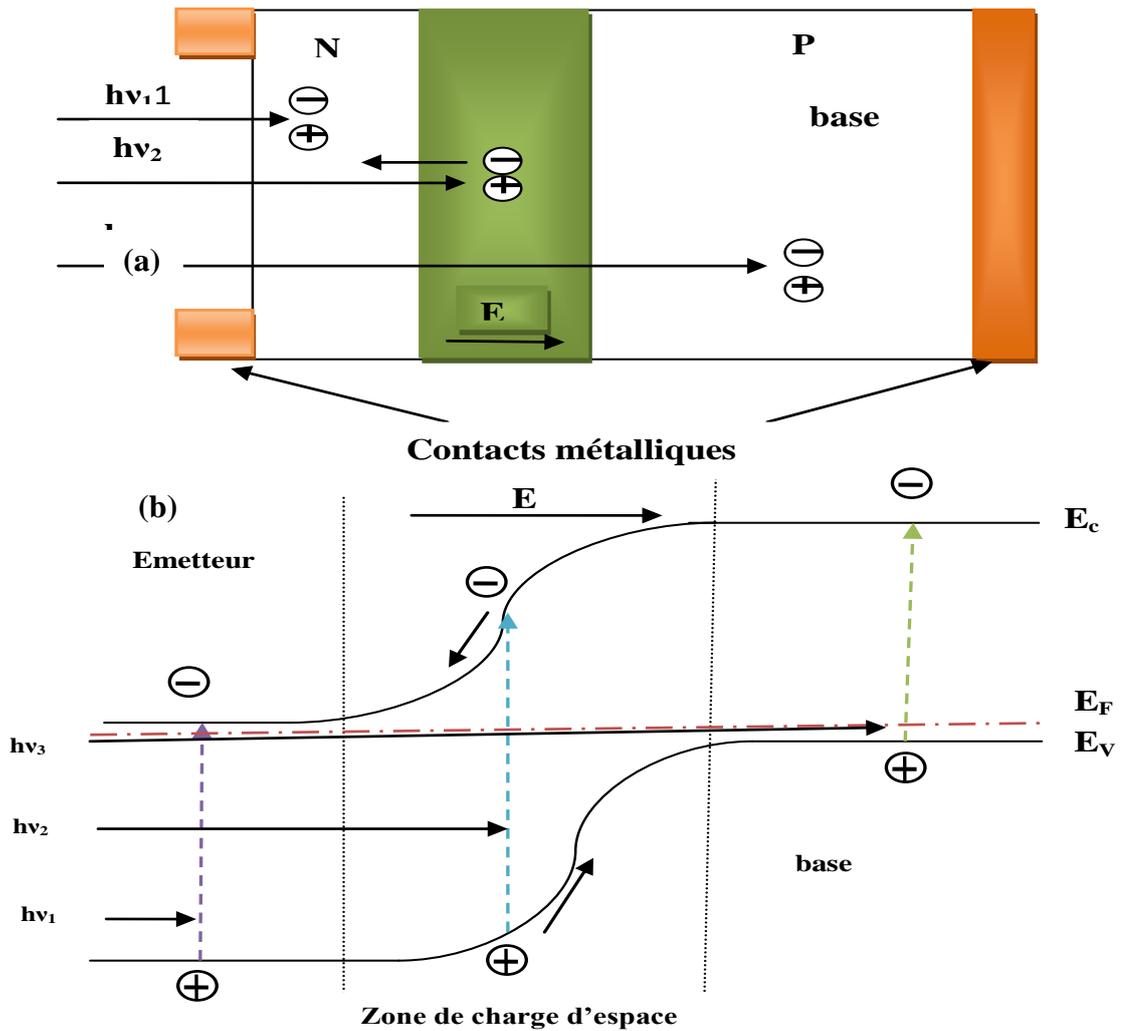
**Figure I.4:** Schéma de la structure de bande d'une jonction pn et la courbure de bandes après mise en contact [7].

### I.6. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque :

Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui permet de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est basée sur les trois mécanismes suivants :

- ✓ Absorption des photons (dont l'énergie est supérieure au gap) par le matériau constituant le dispositif ;
- ✓ Conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création de paires électron/trou dans le matériau semiconducteur ;
- ✓ Collecte des particules générées dans le dispositif.

Le matériau constituant la cellule photovoltaïque doit donc posséder deux niveaux d'énergie et être assez conducteur pour permettre l'écoulement du courant : d'où l'intérêt des semiconducteurs pour l'industrie photovoltaïque. Afin de collecter les particules générées, un champ électrique permettant de dissocier les paires électrons / trou créées est nécessaire. Pour cela on utilise le plus souvent une jonction p-n. D'autres structures, comme les hétérojonctions et les schottky peuvent également être utilisées. Le fonctionnement des cellules photovoltaïques est illustré sur la Figure I.4. Les photons incidents créent des porteurs dans les zones n et p et dans la zone de charge d'espace. Les photo-porteurs auront un comportement différent suivant la région [8]:



**Figure I.5:** (a) : Structure et (b) : diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque. Les dimensions respectives des différentes zones ne sont pas respectées.

- ✓ Dans la zone n ou p, les porteurs minoritaires qui atteignent la zone de charge d'espace sont "envoyés" par le champ électrique dans la zone
- ✓ (Pour les trous) ou dans la zone n (pour les électrons) où ils seront majoritaires. On aura un photocourant de diffusion ;
- ✓ Dans la zone de charge d'espace, les paires électrons / trou créées par les photons incidents sont dissociées par le champ électrique : les électrons vont aller vers la région n, les trous vers la région p. On aura un photocourant de génération.

Ces deux contributions s'ajoutent pour donner un photocourant résultant  $I_{ph}$ . C'est un courant de porteurs minoritaires. Il est proportionnel à l'intensité lumineuse.

## I.7. Caractérisation physique des cellules photovoltaïques :

Une cellule photovoltaïque est caractérisée par des données issues de l'observation de sa caractéristique  $I(V)$  sous illumination. De cette caractéristique peuvent être extraits leur rendement de conversion en énergie  $\eta$ , leur tension en circuit ouvert  $V_{oc}$ , leur courant de court-circuit  $I_{sc}$  et leur facteur de forme  $FF$ . Nous allons expliciter ces termes dans les paragraphes qui suivent.

### I.7.1. Caractéristique Courant/Tension et schéma équivalent :

Les Figures I.5 représentent une caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque à jonction PN. Comme il en est fait état au paragraphe I.6, le photocourant est constitué d'un courant d'électrons collecté par la cathode et d'un courant de trous collecté par l'anode. Selon la convention de signe usuelle, ce photocourant peut être assimilé dans le cas d'une cellule solaire idéale à une source idéale de courant dirigée dans le sens opposé de la caractéristique de la diode dans le noir, ainsi qu'il est montré dans le schéma (c) de la Figure I.5.

Dans l'obscurité et dans le cas idéal, la courbe obéit à l'équation de Shockley suivante:

$$I = I_s \left| \exp \left[ \frac{qV}{nKT} \right] - 1 \right| \quad (\text{I.4})$$

Où  $I_s$  est le courant de saturation,  $q$  la charge de l'électron,  $K$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $n$  le facteur d'idéalité de la diode. Ce dernier tient compte des recombinaisons.

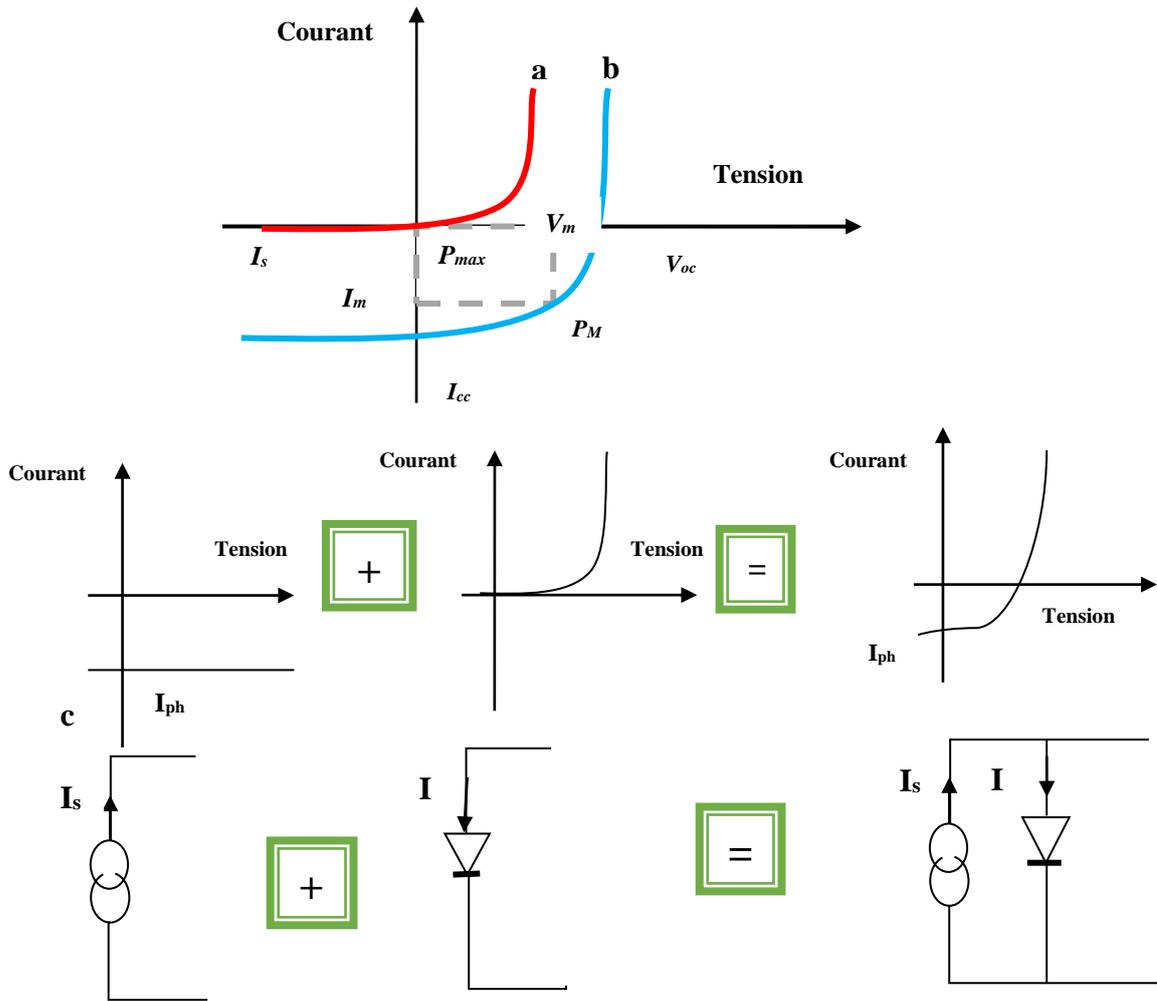
Sous éclairage, un terme  $I_{ph}$ , tenant compte du photocourant généré est rajouté. On obtient l'équation suivante:

$$I = I_s \left| \exp \left[ \frac{qV}{nKT} \right] - 1 \right| - I_{ph} \quad (\text{I.5})$$

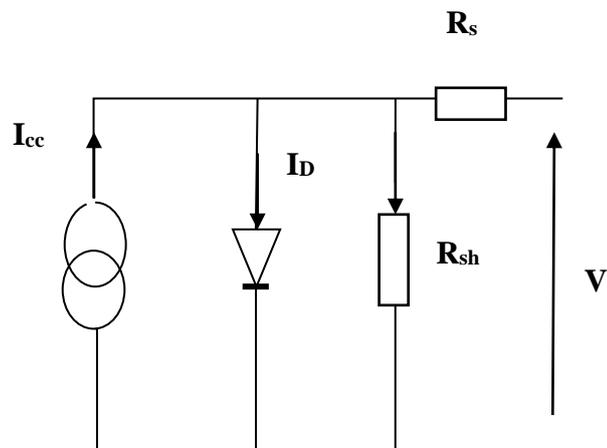
Dans le cas d'une cellule photovoltaïque réelle, d'autres paramètres tenant compte des effets résistifs, des recombinaisons, des fuites vers les bords, doivent être pris en considération. Le schéma équivalent est représenté sur la Figure I.6 par un générateur de courant  $I_{cc}$ , une diode et deux résistances  $R_s$  et  $R_{sh}$ .  $R_s$  est une résistance série liée à la résistivité volumique et à l'impédance des électrodes et des matériaux.

La pente de la courbe courant-tension au point  $V_{oc}$  représente l'inverse de la résistance série ( $1/R_s$ ) (dans le cas où l'illumination est suffisante pour que  $V_{oc} \gg kT/q$ )  $R_{sh}$  est une résistance shunt liée aux effets de bord et aux recombinaisons volumiques.

La pente de la courbe courant-tension au point  $I_{cc}$  représente l'inverse de la résistance shunt ( $1/R_{sh}$ ) (en supposant que  $R_{sh} \gg R_s$ ). En général, la valeur de  $R_{sh}$  est plus grande que  $R_s$  d'au moins un ordre de grandeur. Pour minimiser les pertes, il faut diminuer  $R_s$  et augmenter  $R_{sh}$ . Le cas idéal est représenté par  $R_{sh}$  égale à l'infini et  $R_s$  égale à zéro.



**Figure I.6:** Caractéristique courant-tension d'une cellule PV a) obscurité b) sous éclairement c) schéma équivalent d'une cellule solaire idéale sous illumination.



**Figure I.7 :** schéma équivalent d'une cellule.

### I.7.2. Paramètres des cellules photovoltaïques :

Les paramètres des cellules photovoltaïques ( $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$  et  $\eta$ ), extraits des caractéristiques courant-tension, permettent d'étudier et de comparer différentes cellules éclairées dans des conditions identiques.

#### I.7.2.1. Courant de court-circuit, $I_{sc}$

Le courant de court-circuit  $I_{sc}$  est le courant qui circule à travers la jonction sous illumination sans application de tension en ce point la puissance de la cellule solaire sera nulle. La détermination de la valeur exacte du courant  $I_{sc}$  dépend du modèle choisi pour la cellule solaire. Pour une cellule idéale, le courant de court-circuit est égal au courant  $I_{ph}$ . Pour une cellule réelle qui utilise le modèle à un seul exponentiel, le courant  $I_{sc}$  devient encore plus compliqué. Il croît avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température.

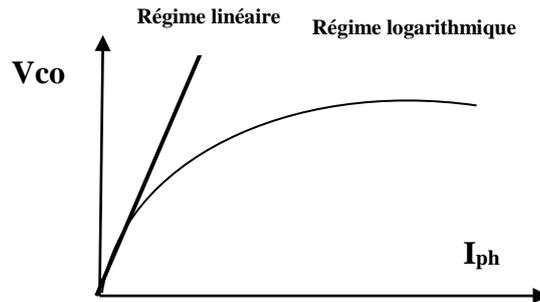
#### I.7.2.2. Tension à circuit ouvert, $V_{oc}$

La tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ , est la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans le dispositif photovoltaïque. Elle dépend essentiellement du type de cellule solaire (jonction p-n, jonction Schottky), des matériaux de la couche active et de la nature des contacts couche active-électrode. Elle dépend de plus de l'éclairement de la cellule. A partir de l'expression du courant total de la cellule sous illumination, équation (I.5) dans le cas d'un courant nul, on obtient son expression :

$$V_{co} = \frac{KT}{q} \text{Log} \left[ \frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right] \quad (\text{I.6})$$

Deux régimes peuvent être observés suivant le degré d'éclairement (Figure I.7).

- ✓ Régime des faibles flux lumineux : dans ce cas,  $I_{ph} \ll I_s$ , ce qui permet d'écrire :  $\text{Log} \left[ 1 + \frac{I_{ph}}{I_s} \right] \simeq \frac{I_{ph}}{I_s}$ , d'où  $V_{co} \simeq \frac{KT}{q} \frac{I_{ph}}{I_s}$  : c'est la zone de comportement linéaire de la cellule. La formule précédente peut s'écrire aussi  $V_{co} = R_0 I_{ph}$ , en posant  $R_0 = \frac{KT}{q} \frac{1}{I_s}$  :  $R_0$  est la résistance interne de la diode en polarisation externe nulle (circuit ouvert) et sous faible flux lumineux.
- ✓ Régime des flux lumineux suffisamment intenses pour que  $I_{ph} \gg I_s$ , soit  $\frac{I_{ph}}{I_s} \gg 1$ , d'où :  $V_{co} = \frac{KT}{q} \text{Log} \frac{I_{ph}}{I_s}$  : c'est le domaine du comportement logarithmique.



**Figure I.8:** différents régimes selon la puissance d'éclairement.

### I.7.2.3. Facteur de forme, $FF$

La puissance fournie au circuit extérieur par une cellule photovoltaïque sous éclairement dépend de la résistance de charge (résistance externe placée aux bornes de la cellule). Cette puissance est maximale (notée  $P_{max}$ ) pour un point de fonctionnement  $PM (I_M, V_M)$  de la courbe courant-tension (courant compris entre 0 et  $I_{sc}$  et tension comprise entre 0 et  $V_{oc}$ ) (Figure I.6).

Ce point  $P_M$  est obtenu en modifiant la valeur de la résistance externe, quand l'aire du rectangle défini par les axes  $Ox$ ,  $Oy$  et les droites  $x = I_m$  et  $y = V_m$  passe par un maximum.

Le nom "facteur de forme" (*fill factor*) dérive de la représentation graphique. Il est défini par la relation suivante:  $FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{sc}}$

Il est égal au rapport de la surface du rectangle  $P_{max}$  défini par la Figure I.6, sur celle du rectangle dont les côtés mesurent  $V_{oc}$  et  $I_{sc}$ . Plus ce paramètre est élevé, meilleure est l'efficacité de conversion. En dehors de ce point de fonctionnement  $P_M$  particulier, la diminution du courant par recombinaison intervient à des points de fonctionnement ayant  $V_x$  supérieur à  $V_M$  et des pertes par dissipation (effet joule) des résistances séries apparaissent dans le cas  $I > I_M$ . Plus la cellule solaire montre un comportement idéal, plus les surfaces des deux rectangles sont proches, et plus la valeur du facteur de forme augmente. L'écart par rapport au cas idéal provient des résistances aux contacts, de la faible mobilité des porteurs de charges au sein du semi-conducteur, ou encore aux courants de fuite dans la cellule.

### I.7.2.4. Le rendement, $\eta$

Le rendement,  $\eta$  des cellules PV désigne le rendement de conversion en puissance. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente,  $P_{in}$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times I_{sc} \times V_{oc}}{P_{in}}$$

Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension à circuit ouvert. Le rendement de conversion est un paramètre essentiel. En effet, la seule connaissance de sa valeur permet d'évaluer les performances de la cellule.

### **I.7.3. Paramètre de diode**

La cellule solaire est une diode ayant une surface large, polarisée par un photocourant  $I_{ph}$  issu des photons incidents (éclairage de la cellule).

La relation entre le courant et la tension de polarisation dans les diodes à jonction p-n, est donné par l'équation (I.7) :

$$I = I_s \left| \exp \left[ q \frac{V - R_s I}{nKT} \right] - 1 \right| \quad (I.7)$$

#### **I.7.3.1. Courant de saturation $I_s$**

$I_s$  est le courant de saturation ou de fuite circulant dans la jonction quelque soit le type de polarisation. Il est dû au phénomène de diffusion des porteurs minoritaires vers les régions neutres (les trous vers la région de type p et les électrons vers la région de type n) et au phénomène de génération de porteurs libres dans la zone de charge d'espace.

#### **I.7.3.2. Facteur d'idéalité $n$**

$n$  est le facteur d'idéalité ou de qualité qui dépend de la tension de polarisation, il nous renseigne sur l'origine des courants circulant dans la jonction. Il prend la valeur 1 s'ils'agit d'un mécanisme de diffusion. Pour le mécanisme de recombinaison il prend la valeur 2. Lorsque les deux courants sont comparables, le facteur  $n$  a une valeur comprise entre 1 et 2. S'il prend d'autres valeurs, cela signifie que d'autres mécanismes interviennent pour le transport du courant.

#### **I.7.3.3. Resistance série $R_s$**

$R_s$  est la résistance série, c'est un paramètre d'intérêt majeur, plus sa valeur est grande, plus la diode s'éloigne du modèle idéal. Elle est due à la résistance des régions neutres du matériau semi-conducteur et aux prises de contacts ohmiques métal semi-conducteur qui peuvent être réduites en surdopant la région superficielle du semi-conducteur là où on veut établir le contact ohmique.

## I.8. Pertes physiques et technologiques :

Le rendement de conversion photovoltaïque peut être exprimé en prenant en compte les facteurs de pertes [10]:

Les différents facteurs de pertes, cités ci-dessous, sont dus soit aux restrictions purement physiques liées au matériau, soit aux limitations technologiques induites par le processus de fabrication. Des choix technologiques appropriés peuvent cependant avoir des conséquences sur les limitations intrinsèques du matériau.

### I.8.1. Pertes physiques :

#### a. Pertes par les photons de grande longueur d'onde

Tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semi-conducteur ( $\lambda > \lambda_g$ ) ne peuvent générer de paire électron/trou et sont donc perdus. Les mécanismes d'absorption assistée par phonons permettent néanmoins de repousser la limite inférieure de l'énergie correspondant au gap du matériau.

#### b. Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons

Un photon absorbé génère seulement une paire électron/trou. L'excès d'énergie, supérieur à la largeur de la bande interdite, est principalement dissipé sous forme de chaleur (thermalisation). Sous un éclairement d'AM1.5, ces pertes sont évaluées de la puissance totale dans le cas du silicium [11].

#### c. Facteur de tension

C'est le rapport de la tension maximale développée par la cellule ( $V_{oc}$ ) par la tension de gap  $E_g/q$ . La tension aux bornes d'une cellule n'est qu'une fraction de la tension de gap à cause notamment de la chute de potentiel au niveau des contacts et de la jonction.

#### d. Facteur de forme FF

L'équation courant-tension est régie par les équations de Boltzmann sous forme exponentielle  $\exp\left(\frac{qV}{kT}\right)$ . La courbe  $I(V)$  ne peut donc avoir une forme rectangulaire et, même dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme ne peut dépasser 0.84 [12].

Ces deux facteurs physiques (facteurs (a) et (b)) étant considérés comme invariables, les facteurs technologiques tels que la réflectivité et le rendement de collecte prennent alors une part importante dans l'objectif d'améliorer le rendement de la cellule solaire.

### **I.8.2. Pertes technologiques :**

#### **a. Réflectivité**

Une partie de l'énergie incidente est réfléchiée par la surface (non métallique) de la cellule. Le coefficient de réflexion  $R$  peut être optimisé par la mise en œuvre des traitements de surface adéquats et de couche antireflet.

#### **b. Taux d'ombrage**

Les contacts métalliques (de surface  $S_{\text{métal}}$ ) présents sur la face avant afin de collecter les porteurs entraînent des pertes de puissance puisqu'ils couvrent une partie de la surface  $S$  de la cellule. Le taux d'ombrage est un compromis entre les pertes dues à la couverture partielle de l'émetteur par les contacts et les pertes de facteur de forme provoquées par la résistance série, liée à la largeur de la métallisation.

#### **c. Rendement d'absorption**

À cause de l'épaisseur limitée de la cellule, une part non négligeable de photons, ayant néanmoins l'énergie requise, traverse l'épaisseur de la structure sans être absorbés.

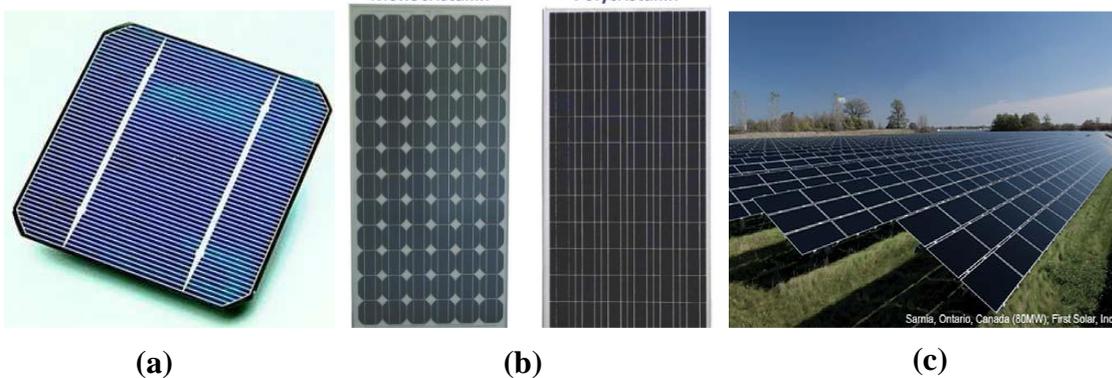
Des techniques de piégeage par réflexion sur la face arrière peuvent augmenter de manière significative l'absorption, particulièrement dans le cas des cellules minces.

#### **d. Rendement de collecte**

C'est le rapport entre le nombre de porteurs effectivement collectés et le nombre total de porteurs photogénérés. En effet, certains porteurs se recombinent dans le volume ou à la surface de la cellule. Ce phénomène dépend directement de la durée de vie  $A$  des porteurs minoritaires. Par ailleurs, les recombinaisons peuvent être réduites en mettant en œuvre différents traitements, abordés plus loin dans ce rapport.

### I.9. Générateur photovoltaïque :

Un photon incident avec une énergie suffisamment grande permet à un électron dans le matériau de quitter la bande de valence pour rejoindre la bande de conduction en fournissant un courant électrique. Une seule cellule solaire peut générer une tension de 0.5V. Donc, il est préférable d'utiliser un ensemble de cellules reliées en série ou en parallèle pour répondre aux différentes applications technologiques. Un tel ensemble est appelé module solaire. Un module solaire typique est composé de 36 cellules solaires en série (appelé aussi module 12V). De multiples modules solaires peuvent être reliés en série pour augmenter la tension ou en parallèle pour augmenter le courant. La combinaison des modules solaires en série ou en parallèle est appelée panneau. La Figure I.8 montre un schéma d'une cellule solaire (a), un module (b) et un panneau solaire (c).



**Figure I.9:** Schéma descriptif d'un champ photovoltaïque.

Matériau	Bande interdite 300K (eV)	Transition	Mobilité 300K (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )		Constante diélectrique relative	Paramètres de maille (Å)		Coefficient de dilatation thermique ( $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	Affinité électronique (eV)	Dopants	
			électron	trou		a	c			type p	type n
Si	1.11	indirecte	1350	480	12.0	5.431		2.33	4.01	B, Al, Ga	P, As, Sb
Ge	0.66	indirecte	3600	1800	16.0	5.658		5.75	4.13	B, Al, Ga, In	P, As, Sb
AlS	2.15	indirecte	280	-	10.1	5.661		5.2	-	Zn, Cd	Se, Te
AlSb	1.6	indirecte	900	400	10.3	6.136		3.7	3.65	Zn, Cd	Se, Te
GaP	2.25	indirecte	300	140	8.4	5.451		5.3	4.3	Zn, Cd	Se, Te
GaAs	1.43	direct	5-9000	300	11.5	5.654		5.8	4.07	Zn, Cd, Ge, Si	Si, Sn, Ge
GaSb	0.68	direct	5000	1000	14.8	6.095		6.9	4.06	Zn, Cd, Ge	Se, Te
InP	1.27	direct	4500	100	12.1	5.869		4.5	4.38	Zn, Cd	Se, Te
InAs	0.36	direct	30.000	450	12.5	6.058		4.5 (5.3)	4.9	Zn, Cd	Se, Te, Sn
InSb	0.17	direct	80.000	450	15.9	6.479		4.9	4.59	Zn, Cd	Se, Te, Sn
ZnS (hex)	3.58	direct	120	-	8.3	3.823	6.256	6.2-6.5	3.9	-	Cl, Br, Al
ZnSe	2.67	direct	530	-	9.1	5.667		7.0	4.09	-	Br, Al, Ga
ZnTe	2.26	direct	530	130	10.1	6.103		8.2	3.5	Cu, Ag, P	-
CdS (hex)	2.42	direct	340	-	9.0-10.3	4.135	6.712	4.0	4.5	-	Cl, Br, I, Al, Ga, In
CdTe	1.44	direct	700	65	9.6	6.477		-	4.28	Li, Sb, P	I
SiC (hex)	2.57-3.1	indirecte	60-120	10-20	10.2	3.082		7.7	-	Al	N
PbTe	0.29	indirecte	2500	1000	17.5	6.52		-	-	Te, Na, K	Pb, Cl, Br
Cu <sub>2</sub> S	1.2	indirecte	-	3-30	11.881	11.881	13.491	-	-	-	-
CdSe (hex)	1.7	direct	600	-	4.298	4.298	7.002	4.8	4.95	-	Cl, Br, I

Tableau I.1. Propriétés des matériaux utilisés dans les cellules solaires [9].

# Chapitre II

---

## Les Cellules Solaires à Base de CZTS

---

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électron-trou. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une homojonction, c'est le cas de la filière classique silicium, soit une hétérojonction ; c'est à dire une jonction avec deux semi-conducteurs différents, soit une jonction Schottky ; c'est à dire un contact métal semi-conducteur. Suite à la découverte de la conversion directe de l'énergie lumineuse en électricité au moyen de jonctions p-n au silicium [1], différents types de cellules ont été développées ces quatre dernières décennies. Généralement, on peut distinguer trois générations de cellules solaires, ou chacune de ces générations présente des nouveautés technologiques.

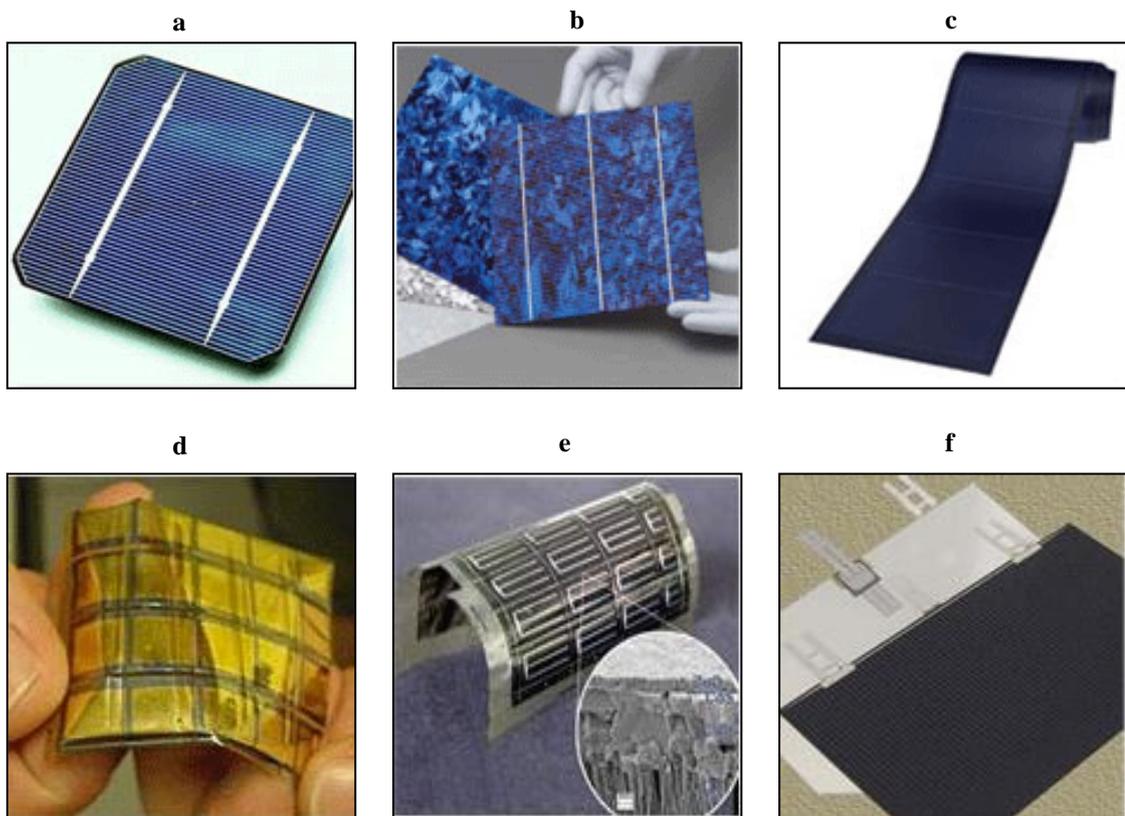
## II.1. Les technologies de cellules photovoltaïques

**II.1.1. La première génération :** Elle rassemble les cellules monojonction ou multijonction à base de semi-conducteurs inorganiques. Les plus courantes sont obtenues par refroidissement de silicium fondu (Figure II.1), ce qui conduit aux cellules solaires au silicium mono-ou polycristallin avec des rendements de conversion énergétique atteignant 25 % en laboratoire et 15 à 19 % pour les modules commerciaux [2]. Les avantages de ces cellules sont leur stabilité à long terme, la mobilité élevée des porteurs de charge et une forte absorption spectrale ce qui permet d'atteindre des rendements de conversion relativement bons. Elles représentent actuellement 85 % de l'ensemble des installations solaires dans le monde. Néanmoins, elles présentent certains inconvénients tels que leur fabrication coûteuse et énergivore, leur poids élevé et leur caractère rigide. De plus, les phénomènes d'échauffement apparaissant lors de leur fonctionnement provoquent une diminution sensible de leur rendement de conversion énergétique.

**II.1.2. Seconde génération :** Afin de réduire les coûts de matière et d'ouvrir de nouvelles applications, une seconde génération de cellules, basée sur des matériaux en couches minces, a vu le jour. Le principe des cellules en couches minces est basé sur utilisation d'un matériau absorbeur ayant un coefficient d'absorption optique élevé par rapport au Si cristallin. Dans ce but, des matériaux à gap direct sont généralement utilisés (le Si ayant un gap indirect). Il en résulte la possibilité d'utiliser des matériaux absorbeurs beaucoup plus fins, de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (100x moins que le Si cristallin), réduisant ainsi la quantité de matière première nécessaire. Les principaux matériaux utilisés comme absorbeurs en couches minces sont le Si

amorphe (a-Si), le Si micro-cristallin ( $\mu\text{c-Si}$ ), le CdTe, le  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  (CIGS) et le  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTS). Avec une part de marché (toutes technologies confondues) d'environ 15% en 2012, les couches minces ont confirmé leur intérêt en tant que solution d'avenir dans le domaine du photovoltaïque [3]. Cependant, leur complexité de mise en œuvre et le manque de connaissances concernant les matériaux utilisés (en comparaison avec le Si) suggèrent que ces technologies ne sont pas encore arrivées à maturité.

**II.1.3. Troisième génération :** La troisième génération regroupe l'ensemble des nouvelles approches proposées et développées depuis quelques années. Cette génération s'attache à réduire les coûts de fabrication en proposant de nouvelles approches telles que les cellules solaires organiques comme les hétérojonctions en volume (BHJ) et les systèmes hybrides organique-inorganique comme les hétérojonctions en volume associant un polymère et des nanocristaux d'oxyde ou de sulfure métallique [4].



**Figure II.1 :** Les différents types de cellules solaires : a : cellule solaire à base de Si monocristallin; b : cellule solaire à base de Si polycristallin; c : cellule solaire à base de Si amorphe; d : cellule solaire à base de CdTe; e : cellule solaire à base de  $\text{CuInSe}_2$ ; f : cellule solaire multijonctions.

Les cellules solaires à colorant et les systèmes mixtes hétérojonction en volume/cellules à colorants dans lesquels un polymère transporteur de trous est utilisé comme donneur d'électrons

dans une cellule solaire à colorant appartiennent également à cette nouvelle génération de cellules [5]. Elle cherche également à dépasser les limites actuelles de rendements en recourant à des concepts originaux comme les cellules à multijonction, les cellules à gap intermédiaire ou l'utilisation des porteurs chauds. La majorité des systèmes de troisième génération sont actuellement en cours de développement et visent des applications industrielles à plus ou moins long terme. Avec des rendements de conversion énergétique qui restent faibles i.e. 8,13% pour les monojonctions et 10,6 % pour les multijonctions[6].

Actuellement, la force motrice principale dans l'énergie solaire photovoltaïque est la technologie de cellule solaire en silicium, en revanche, la technologie de couche mince gagne du terrain car elle offre un rendement élevé et des cellules solaires à faible coût.

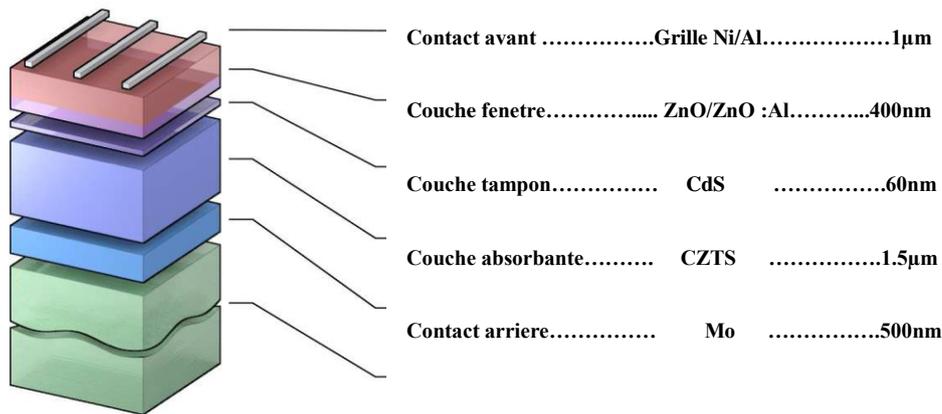
Parmi les différentes couches minces, entrant dans la fabrication de cellules solaires, le  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) a été identifié comme un matériau à haut potentiel en termes d'énergie photovoltaïque et bénéficiant de ressources naturelles importantes pour répondre à un accroissement de la demande mondiale en énergie. Contrairement à d'autres technologies des couches minces en photovoltaïques, la couche active CZTS présente également l'avantage de n'utiliser que des matériaux non toxiques et à faibles couts permettant de s'inscrire totalement dans une dimension de technologie durable.

## **II.2. Les cellules solaires à base de CZTS :**

Depuis son utilisation comme absorbeur dans les cellules solaires en couches minces, les rendements de conversion des dispositifs dépassent 20% en laboratoire et atteignent 13% à l'échelle industrielle. Le secteur le plus dynamique du marché PV est celui des cellules en couches minces, car leur fabrication nécessite seulement de petites quantités de matière. Le silicium amorphe (a-Si), le tellure de cadmium (CdTe) et de cuivre et d'indium diséléniure sont les matériaux les plus prometteurs. Les matériaux III–V, II–VI et leurs alliages à base de cuivre, indium, gallium, arséniure, sélénium, soufre. Les propriétés résultantes d'un tel matériau dépendent des paramètres expérimentaux de croissance ainsi que de l'épaisseur finale , de la couche, qui peut varier de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres [7]. Grace à leur cout de production réduit et la flexibilité de paramètres pour ajuster les propriétés résultantes, les couches minces font concurrence aux plaquettes de Si cristallin, malgré l'efficacité supérieure de ces dernières.

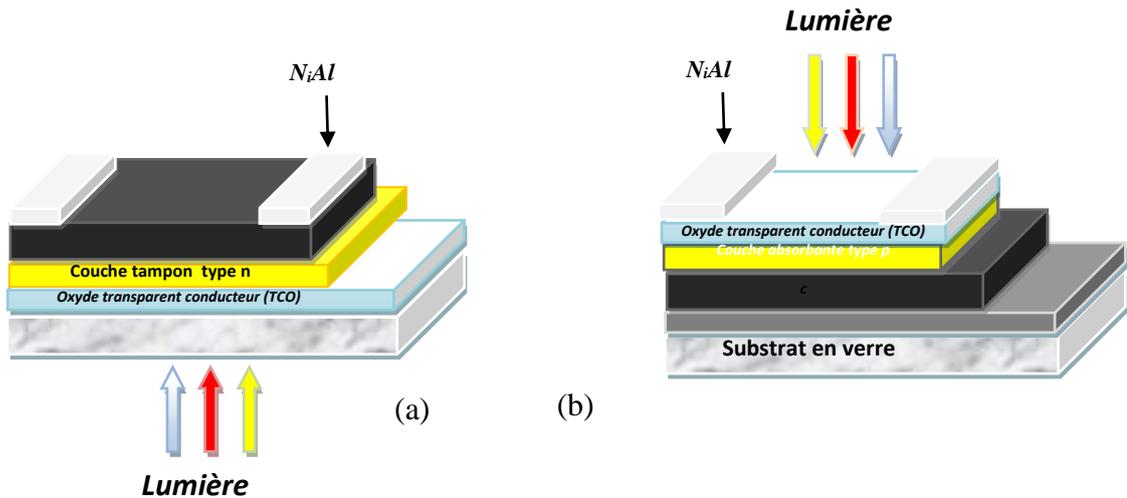
**II.2.1. Structure d'une cellule à base de CZTS :**

Dans sa configuration la plus répandue, une cellule CZTS est formée d'un empilement de plusieurs matériaux en couches minces déposés successivement sur un substrat. Ce dernier est généralement une plaque de verre sodo-calcique (Soda-Lime Glass, SLG). La Figure II.2 présente la structure standard d'une cellule à base de CZTS.



**Figure II.2:** Structure standard d'une cellule à base de CZTS.

Les cellules CZTS renferment un absorbant composé de cuivre, de zinc, d'étain et de soufre. Cette couche de 1 à 2,5 µm d'épaisseur étant dopée p, elle doit être recouverte d'un matériau de type n qui forme la première partie de l'hétérojonction p-n, par exemple le sulfure de cadmium (CdS) qui a montré les meilleurs rendements. Cependant, en raison de la toxicité du cadmium, d'importants efforts sont tournés vers le développement de couches tampon alternatives (Zn(O,S), (Zn,Mg)O, etc.). Avec une faible épaisseur variant de 0.04 à 0.07 µm, la couche tampon est recouverte d'une couche fenêtre optique. Cette couche est composée d'un dépôt d'oxyde de zinc (ZnO). Ainsi la couche de ZnO est résistive et sert à limiter la formation de court-circuit dans les zones présentant un recouvrement imparfait du CZTS par la couche tampon [8]. Les TCO les plus utilisés sont le ZnO dopé aluminium (ZnO :Al) et les oxydes d'indium In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'étain SnO<sub>2</sub> déposés par pulvérisation cathodique. L'épaisseur de la couche fenêtre optique est de l'ordre de 300 nm à 500 nm. Le contact avant final est réalisé en ajoutant à l'empilement une grille qui collectera les charges générées par le dispositif. Cette grille est composée d'une couche de nickel et d'une couche d'aluminium.



**Figure II.3:** Deux configurations possibles pour la cellule solaire en couche mince : a) superstrat et b) substrat.

Deux configurations possibles “superstrat” et “substrat” sont précisées sur la Figure II.3. L’avantage d’employer la première configuration est que n’importe quel type de substrat (par exemple polymères, acier inoxydable), transparent ou opaque, peut être utilisé puisque la lumière traverse la cellule avant d’arriver sur le substrat. Dans le cas de la configuration de superstrat, la lumière arrive sur le substrat avant d’être absorbé par la cellule solaire. Le choix du substrat est imposé par la technologie : il doit être transparent (par exemple verre) afin de permettre à la lumière d’être absorbé dans la jonction de cellule solaire. Le choix d’une configuration dépend du type de technologie employé pour établir la cellule solaire. La configuration superstrat facilite l’encapsulation de modules solaires à coût faible. Cette configuration est également importante pour le développement des cellules solaires à haute efficacité, utilisant efficacement le spectre solaire complet pour la conversion de la puissance rayonnante en PV.

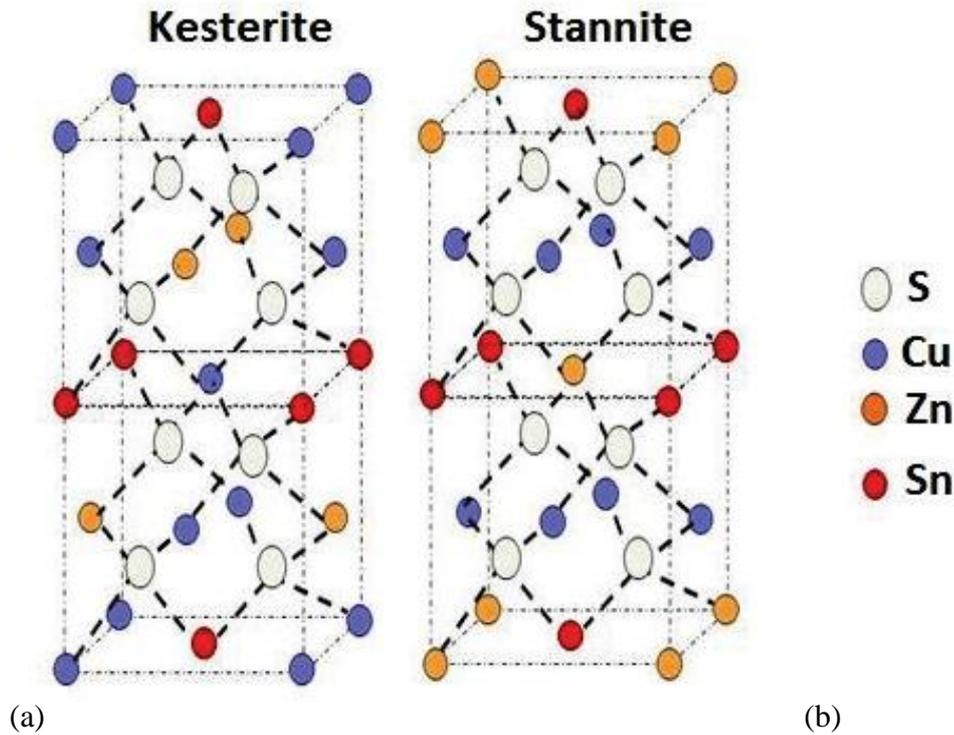
### II.3. Le matériau CZTS au sein de la cellule solaire

Comme le CZTS est le matériau clé dans les cellules, il convient d’étudier ses propriétés structurales et optoélectroniques.

#### II.3.1. Structures cristallines et propriétés optiques :

Les composites quaternaires  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , comme nous l’avons vu précédemment, sont des semi-conducteurs I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub>. Dans le cadre de cette étude nous nous limiterons à la description des dérivés à base de soufre. Expérimentalement,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  cristallise généralement dans la

structure K esterite [9], ou la structure stannite. Comme le montre la Figure II.4, il s'agit dans les deux cas une maille quadratique centr e. La K esterite est consid er e comme étant la maille la plus stable [10]. (Ces paramètres de maille sont  $a=0.54\text{nm}$  et  $c=1.09\text{nm}$  [11]). Elle est souvent représentée comme une structure dérivant de la structure chalcopyrite dans laquelle les ions  $\text{In}^{3+}$  ont été remplac es par les ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$ . La structure stannite diffère de la K esterite seulement par le positionnement de  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Zn}^{+2}$ [12].



**Figure II.4:** Structure cristallines de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ : (a)K esterite (b) Stannite

Certain désordre dans le sous-réseau des cations est souvent remarqu e donnant naissance à une troisième structure dite « k esterite-désordonnée » [13]. Cette dernière est caractérisée par une distribution aléatoire du cuivre et du zinc (50/50) dans la couche Cu/Zn engendrant un plan miroir  $xxz$ [14]. Les probabilités qu'un site du plan Cu/Zn soit occup e par un atome de cuivre ou par un atome de zinc sont égales, par conséquent la structure k esterite-désordonnée a le même groupe d'espace que la structure stannite, à savoir  $I\bar{4}2m$ [15] (Figure II.4). Les deux structures k esterite et k esterite-désordonnée sont très similaires et quasi indiscernables, la différence réside dans la division de la position 4d en 2c et 2d changeant le groupe d'espace de  $I\bar{4}2m$  en  $I\bar{4}$  et un léger changement dans les positions des anions, en l'occurrence le soufre, de  $xxz$  dans la structure stannite vers  $xyz$  ou x et y sont très proches.

Plus récemment, une nouvelle phase potentiellement intéressante pour le développement de cellule solaire à été mise en évidence : la structure Wurtzite [16] cristallise dans une maille hexagonale. Une dernière structure cristalline possible est la phase cubique de type Zinc-blende (ou sphalérite). Une étude basée sur la diffraction de neutrons sur ces composés à montre que la phase sphalérite n'est stable qu'à une température supérieure à 863°C [17]. Les ions métalliques  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  présents dans les phases Wurtzite et Zinc-blende sont positionnés aléatoirement. La représentation de ces phases pour  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  est donc similaire aux phases Wurtzite et Zinc-blende de  $\text{CuInS}_2$  représentés aux figures II.4.

En ce que concernent les propriétés optiques, le  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  dans sa phase Kësterite présente un gap de 1.5 eV et un coefficient d'absorption supérieur à  $10^4\text{cm}^{-1}$  [18]. A ce jour, le rendement record pour une cellule réalisé à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  est de 6.8% [19]. Ceci fait de lui un matériau prometteur pour les applications photovoltaïque dans la mesure où le zinc et l'étain sont des éléments abondants et bons marchés par rapport à l'indium et au gallium.

### II.3.2. Propriétés électriques :

Les principales caractéristiques électriques des matériaux semi-conducteurs résultent des déplacements des porteurs de charge sous l'effet d'un champ électrique, ou magnétique (conductivité électrique, effet Hall, photoconductivité,...). Néanmoins, ces déplacements sont gouvernés par les collisions des porteurs de charge avec les ions, les impuretés ou les défauts du réseau cristallin. Le libre parcours moyen, qui caractérise la distance moyenne parcouru par un électron entre deux chocs successifs, est un paramètre important spécifique de l'état structural du matériau.

Dans les matériaux photovoltaïques classiques, en particulier le silicium, on procède souvent d'une façon volontaire aux dopages n et p de ces semiconducteurs pour former la jonction p-n, par contre le semi-conducteur CZTS est naturellement dopé p. Son dopage résiduel est intrinsèque et inhérent aux défauts cristallins du matériau. Ces défauts sont en majorité des substitutions de cations ou les atomes de cuivre prennent la place des atomes de zinc ( $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ ) [20]. Ce matériau rencontre les mêmes particularités que les chalcopyrites, des écarts de composition amènent de grandes variations des propriétés électriques. Des stœchiométries non adaptées provoquent des ségrégations de phases secondaires et peuvent être représentées à l'aide d'un diagramme de phase ternaire en considérant comme constant un taux de soufre de 50% [21]. Plus précisément, un excès de zinc et d'étain ainsi qu'un faible taux de cuivre s'avèrent être favorable pour améliorer les performances électriques [22-23]. Au contraire, une pauvreté en zinc est favorable à une ségrégation de phases conductrices, de  $\text{Cu}_x\text{S}$  et de CTS ( $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ), provoquant

des courts circuits dans la cellule [24-25]. Il est également possible de former des phases isolantes comme ZnS ou SnS<sub>2</sub> provenant des régions pauvres en cuivre et riches en zinc ou en étain. Ces phases sont moins préjudiciables au bon fonctionnement de la cellule car elles ne font que réduire la surface active de la cellule en isolant certaines zones et ne provoquent donc aucun court-circuit [26]. Un apport en soufre relativement faible dans le film permettrait l'obtention de meilleures performances électriques [21]. Cependant, le soufre a surtout un effet positif lors de son utilisation comme précurseur [23]. Le taux de cuivre souvent très élevé à la surface serait réduit par sa réaction avec le soufre [27].

La plupart des valeurs rapportées de résistivité des couches minces de CZTS sont variées de  $\sim 10^{-3}$ - $10^1$  cm  $\Omega$  [28-30], mais il y a aussi des valeurs de résistivité plus élevées que  $10^4$  cm  $\Omega$  ont été également rapportés [31]. On a rapporté que la concentration des porteurs de charge varie entre  $10^{16}$  cm<sup>-3</sup> à  $10^{21}$  cm<sup>-3</sup> [32-35]. Les résultats de mesure de l'effet de hall ont prouvé que la mobilité dans les couches de CZTS a changé simplement de 0.1 à 30 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, alors que la plupart des valeurs éditées étaient dans la gamme de 1 à 10 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> [19,34].

#### II.4. Les couches tampons semi-conductrices :

Etant donné que l'étude des couches tampons synthétisées pour ce travail est vouée à une application aux cellules solaires à base de CZTS, nous ne développerons ici que l'application des couches tampons à cette technologie. Nous avons remarqué, à partir de plusieurs travaux que la meilleure couche tampon actuelle était le sulfure de cadmium (chalcogénure). En effet, l'association de cette couche tampon à une couche fenêtre d'oxyde de zinc a permis d'établir le record en rendement pour les technologies à base de CZTS. Néanmoins, son utilisation est controversée au vu de la toxicité de l'élément cadmium. D'autres couches candidates telles que In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ont prouvé leurs valeurs mais malheureusement demeurent pénalisées par le coût d'une quantité d'indium supplémentaire pour sa réalisation. C'est pourquoi la recherche actuelle s'oriente vers des couches tampons ne présentant pas ce genre de handicap. Pour ce faire, les couches minces à base de chalcogénures de zinc sont des candidates très intéressantes.

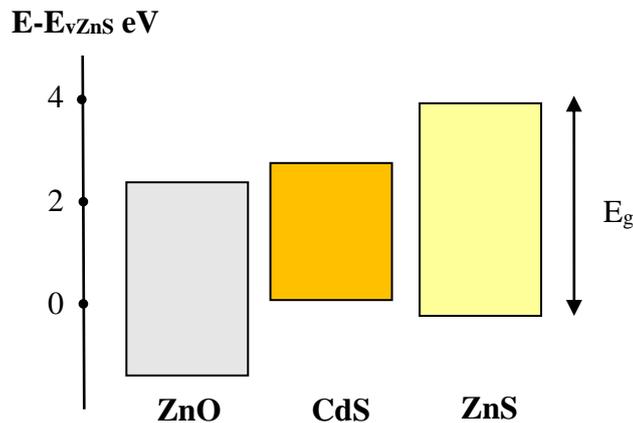
Bien que les performances des cellules solaires utilisant la jonction PN CZTS/CdS soient excellentes, le sulfure de cadmium possède une énergie de gap assez basse, environ 2,4 eV, ce qui représente un handicap en terme d'absorption. En effet, à travers une électrode transparente, une couche fenêtre et une couche tampon, la transmission de la lumière incidente doit être maximum et la plus étendue possible sur le spectre électromagnétique.

Ainsi, le cahier des charges d'une couche tampon à base d'un chalcogénure de zinc rassemble:[36]

Une énergie de gap suffisamment grande pour ne pas réduire les performances de la cellule.

- Le caractère ajustable de cette énergie de gap de façon à obtenir un positionnement de la bande de conduction entre celles du CZTS et celle de la couche fenêtre de ZnO et aussi de façon à réduire la proportion de cuivre à son minimum dans la couche de CZTS.
- Une densité volumique de charges  $n$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) adaptée de façon à limiter les phénomènes de recombinaisons (semi-conducteur de type N).
- Une qualité d'interface avec la couche de CZTS de façon à maîtriser le phénomène de diffusion des défauts vers cette interface.

Avec des énergies de gap respectives d'environ 3,3 eV et 3,7 eV, l'oxyde de zinc (ZnO) et le sulfure de zinc (ZnS) sont a priori des matériaux bien adaptés pour ce type d'application.



**Figure II.5** : Alignement des bandes d'énergie de semi-conducteurs II-VI [37]. (Le niveau  $E_v$  du ZnS est fixé arbitrairement à 0 eV).

Sur la Figure II.5, on peut observer que le positionnement des niveaux  $E_C$  (haut du gap) et  $E_v$  (bas du gap) ne sont pas idéalement positionnés par rapport à ceux du sulfure de cadmium.

Le positionnement du niveau d'énergie  $E_C$  est prépondérant pour obtenir un bon alignement du niveau de Fermi du CZTS avec celui de la couche tampon utilisée. Afin d'augmenter le positionnement du niveau  $E_C$  de l'oxyde de zinc, ou de diminuer celui du sulfure de zinc, il est nécessaire de travailler avec un alliage à base de ces matériaux.

## II.5. Méthodes de préparation de couches minces de $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$

### II.5.1. Les techniques sous vide :

Les deux principales méthodes sous vide de préparation de ces composés sont la co-évaporation de sources élémentaires et le dépôt séquentiel des différents précurseurs métalliques. Ces techniques permettent actuellement d'obtenir les plus hauts rendements car elles produisent des films denses, très homogènes et d'une grande pureté. Le meilleur rendement obtenu par ces techniques pour les cellules à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  est 6.8% [19].

### II.5.2. Les techniques de dépôts par immersion :

#### a) 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 contrôler la composition de la solution fait espérer que l'on pourra aboutir à la production de couches de bonne qualité. De plus, le dépôt se fait à basse température ce qui n'est pas le cas pour les techniques par voie sèche. Enfin, les matériaux précurseurs peuvent être purifiés par électrolyse et des couches uniformes déposées sur de grandes surfaces peuvent être obtenues [38].

Le dépôt  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  peut s'effectuer par électrolyses successives des sulfates de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ) de zinc ( $\text{ZnSO}_4$ ) et d'étain ( $\text{Sn}(\text{SO}_3\text{CH}_3)_2$ ) en présence de différents surfactants le sorbitol ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ ) et l'Enpigen<sup>®</sup> BB [39]. Ces dépôts peuvent aussi être réalisés en utilisant un électrolyte commun aux trois sels métalliques [40]. Une étape de sulfuration en atmosphère neutre ou réductrice est ensuite nécessaire. Ces deux procédés donnent des résultats similaires au niveau des performances de cellule de 3.2% [40] et 3.4% [41]. Dernièrement, un rendement record de 7.3% a été atteint par le groupe IBM (2012) sur une cellule à base de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  élaboré par électrodeposition [41].

### II.5.3. Les méthodes de dépôts non électrolytiques :

Un procédé proche de la CBD ainsi que des procédés de dépôts par SILAR ont été réalisés. Le procédé par bain chimique, utilise trois bains pour former successivement SnS, ZnS, et CuS [42]. Un traitement thermique sous  $\text{H}_2\text{S}$  à 500°C termine la synthèse de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . La méthode de SILAR est élaborée, soit à partir d'une solution cationique (commune à tous les cations) et formée à partir de sulfates et/ou de chlorures [43-44] soit à partir d'une solution cationique distinctes ( $\text{Sn}^{2+}$ ), et ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) [45]. La solution anionique est constituée soit de sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) [43,45] soit de thioacetamide ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ ) [44]. Un traitement thermique de sulfuration à 500°C est également nécessaire. Les films produits possèdent une épaisseur

d'environ 400nm pour 50 cycles. Les seuls rendements reportés sont mesurés à l'aide de cellule électrochimique et sont très faibles (0.4% [43] et 0.12% [44]).

#### **II.5.4. La technique du spray pyrolyse :**

Divers travaux ont été publiés sur le dépôt par spray pyrolyse de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . La solution contient des chlorures de cuivre ( $\text{CuCl}$  ou  $\text{CuCl}_2$ ), du chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) ou l'acétate de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), et du chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2$  ou  $\text{SnCl}_4$ ), ainsi que de la Thiourée ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) introduite en excès. La première synthèse utilisant cette méthode a montré une cristallisation du  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  sous sa forme stannite [46]. Depuis des études d'optimisations sur le temps de dépôt [47], la nature des précurseurs [48], la température du substrat [49], le PH de la solution [50] ou encore le taux de cuivre et de Thiourée dans la solution [51]. Ont contribué à synthétiser la phase Kësterite. On note, bien que la Thiourée soit introduite en excès, les films produits restent déficitaires en soufre [48]. Ceci peut être dû à l'absence de recuit sous atmosphère soufrée et à la forte exo-diffusion du soufre provoqué par une température de substrat élevée.

#### **II.5.5. La synthèse et le dépôt pate**

Le procédé de raclage ou (doctor blade), consiste à étaler une pate sur un substrat à l'aide d'une lame. Il est ainsi possible de recouvrir une grande surface. L'épaisseur du film peut être ajustée en contrôlant la hauteur de la lame et la vitesse de déplacement. La viscosité élevée de la pate est obtenue grâce à un mélange d'éthylcellulose et de terpinéol. Une pate synthétisée sur le même model (éthylcellulose et de terpinéol) à base de poudre de Cu, Zn, Sn et S a permis la réalisation d'une cellule de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  de 0.6% de rendement [51].

#### **II.5.6. Le dépôt d'encre à base de nanoparticules :**

Concernant le  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , une dispersion dans la toluène ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) de nanocristaux de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  formés à partir de divers précurseurs et d'oleylamine ( $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$ ) ont permis la réalisation d'une cellule d'un rendement de 0.23% [52]. Des cellules de  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  d'un rendement de 0.74% ont également été réalisées par sélénisation à 500°C. Aussi des films constitués de nanocristaux de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  synthétisés à l'aide d'une méthode similaire ont été rapportés [53]. Pour finir, le dépôt d'une encre synthétisée à partir de microparticules de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  a donné une cellule de 0.49% de rendement [54].

### II.5.7. La technique sol gel :

La synthèse sol-gel de films  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  semble être plus développée bien que la première date de 2007 [55]. Les travaux du groupe de recherche de K.Tanaka et al [55-62] ont contribues a l'amélioration des rendements des cellules réalisées par cette méthode de 1.1% [58], 1.61% [59], 2.03% [60] et dernièrement 2.23% [62]. Les sols sont formées a partir des précurseurs d'acétate de cuivre, d'acétate de zinc et de chlorure d'étain dans du 2-methoxyethanol, avec la MEA comme complexant.

### II.5.8. Pulvérisation cathodique (Sputtering)

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

Ito et Nakazawa [18], 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 [18, 27, 63, 64].

## II.6. Evolution des travaux réalisés sur la couche absorbante CZTS :

Wagner et al. [65], a rapporté le développement de la première cellule solaire  $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$  en 1977. Une couche de CdS (type n) a été déposée sur une couche de  $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$  par la méthode d'évaporation thermique pour former la jonction p-n. Les auteurs ont mentionné qu'en raison de la grande résistance série le facteur de forme est 30%, ce qui limite le rendement à 1.6%.

En 1988 par Ite et Nakazawa. [18], ont développée l'effet photovoltaïque dans l'hétérojonction qui se compose de cadmium-étain-oxyde comme un conducteur transparent et CZTS sur un substrat en acier inoxydable et déclarent une tension de circuit ouvert de 165mV. Plus tard, le même groupe a amélioré la tension jusqu'à 265mV en utilisant le même dispositif [66].

Katagiri et al. [67] ont rapporté dans leur premier travail sur les films minces CZTS destinés aux cellules solaires en 1997. Ils ont préparé des films minces de CZTS sur un substrat de 'Mo' par sulfuration. Les cellules fabriquées, Al/ZnO/CdS/CZTS/Mo/SLG, ont montre une efficacité de conversion de 0.66%. Cette faible efficacité a été attribuée à la dégradation du facteur de forme en raison de la haute résistance de la couche fenêtre. En 1999, l'équipe de Katagiri [68], a rapporté une amélioration du rendement de conversion jusqu'à 2,63%.

En 2001, Katagiri et al.[69], ont amélioré l'efficacité de la cellule solaire à base de CZTS évaporée jusqu'à 2.62 % en utilisant, une couche tampon CdS déposée par la technique de CBD, et des films conducteurs transparents de ZnO:Al déposés par le co-magnétron radiofréquence de pulvérisation. Dans un autre travail [70], ils ont mentionné que la tension de circuit ouvert la plus élevée est 735 mV pour les cellules solaires de CZTS.

En 2003, le même groupe a examiné l'effet de l'addition du Na pour la fabrication de la cellule de CZTS en utilisant le substrat de Na<sub>2</sub>S/Mo/SiO<sub>2</sub>/SLG. Le dispositif a montré une efficacité de 5.45 % et un facteur de forme de 60% [71]. Ensuite, le groupe Jimbo et al.[72], a amélioré l'efficacité de la cellule solaire CZTS à 5.74% . Ils mentionnent que les ratios de cations optimaux pour les composés sulfurés (CZTS) sont Cu/(Zn+Sn)=0.87 et Zn/Sn=1.15. Ils ont conclu que les meilleurs films de CZTS devraient être riches en cuivre.

En 2008, Katagiri et al.[22], ont rapporté une efficacité de 6.8% pour une cellule à base de CZTS en trempant la couche de CZTS sur le Mo dans de l'eau désionisée (DIW) après la formation de la couche de CZTS. Ils ont constaté que le trempage de DIW élimine sélectivement les particules d'oxyde de métal dans la couche de CZTS. Araki et al.[73], ont déposé six types de précurseurs avec différents ordres d'empilement sur le Mo par sulfuration d'un précurseur par voie électrolytique. Les précurseurs déposés étaient sulfurisés à 560 °C pendant 2 heures dans un mélange de deux gaz N<sub>2</sub>+S<sub>2</sub> pour former les couches minces de CZTS, ce dispositif donne une efficacité de conversion de 1.79 %.

Moriya et al.[74] ont fabriqué une cellule solaire à base de la couche absorbeur CZTS déposée par PLD avec ZnO:Al comme couche fenêtre et CdS couche tampon. Le dispositif a montré une efficacité de conversion de 0.66 %. Dans un autre travail, ils ont mentionné une efficacité de 1.74 % pour une cellule solaire à base de la couche mince CZTS préparée par la même méthode PLD [75].

En 2009, Araki et al.[76] avaient préparé des couches de CZTS par électrodéposition, selon un procédé de dépôt en solution avec du sulfate de cuivre, du sulfate de zinc et du chlorure d'étain, et ont obtenu une cellule à 0.98%. Ensuite, Araki et al.[77] présente pour la première fois un processus de co-électrodéposition pour les précurseurs métalliques. La cellule solaire à base de CZTS a rapporté une efficacité de conversion de 3.16% pour une surface active de 0.15 cm<sup>2</sup>. Cette méthode de fabrication de deux précurseurs (co-électrodéposition) est également utilisée dans la publication d'Ennaoui et al.[40], avec l'obtention d'une cellule à 3,4 % et un facteur de 41% pour une cellule de structure CZTS/CdS/i-ZnO/ZnO :Al. La meilleure performance a été obtenue pour des échantillons pauvres en cuivre. Par ailleurs, Tanaka et al.[58], ont préparé une cellule solaire ayant la structure Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo/SLG dans laquelle toutes les couches

de semi-conducteur ont été préparées dans la condition non vide. Dans leur travail la couche absorbeur CZTS a été déposée par la méthode de sol-gel. Ils ont rapporté une efficacité de conversion de 1.01 % sous une illumination d'AM 1.5 ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ). Le même groupe plus tard a augmenté l'efficacité à 1.61 % en changeant le temps de dépôt pour la couche tampon de CdS [59].

En 2009, Steinhagen et al. [52], a rapporté une méthode synthétique pour produire des nanocristaux de CZTS. Les dispositifs de PV fabriqués avec ces nanocristaux de CZTS ont montré une efficacité de conversion de puissance jusqu'à 0.23 %. Guo et al. [53], ont rapporté la synthèse des nanoparticules de CZTS et son utilisation comme couche absorbeur dans les cellules solaire ont été préparés par la déposition des nanoparticules de CZTS sur les substrats de verre/Mo. Ces films étaient séléniés alors sous la vapeur de sélénium à 450 et 500°C. La cellule solaire séléniée à 450 °C a montré une efficacité de 0.74 %.

En 2010, Scragg et al. [39], ont apporté une grande amélioration à l'uniformité microscopique et macroscopique des couches de CZTS déposées par l'électrodéposition des précurseurs élémentaires. Des précurseurs avec l'ordre d'empilement Cu/Sn/Cu/Zn ont été produits, et sulfurisés pour former des films de CZTS. Le meilleur dispositif produit a réalisé une efficacité de 3.2 %. Whang et al. [19] ont déposé la couche absorbeur CZTS par évaporation thermique, ayant une efficacité jusqu'à 6.8 % avec une épaisseur moins de 1  $\mu\text{m}$ . On a constaté que la diminution de l'épaisseur de 1200 à 650 nm augmente le rendement de 2.44 % à 6.81 %. Les travaux de Zhou et al. [54], sur la cellule solaire basée sur des couches de CZTS déposé par impression avec la structure Mo/CZTS/CdS/Al:ZnO/Al ont montré une efficacité de 0.49 %.

En 2011, Moholkar et al. [78] ont rapporté les résultats suivants sur la préparation de la cellule solaire a base de la couche mince CZTS en utilisant PLD. Le dispositif a montré une tension circuit-ouvert ( $V_{oc}$ ) 585 mV, courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) de  $6.74 \text{ mA/cm}^2$ , le facteur de forme ( $FF$ ) de 51 %, et une efficacité de conversion de 2.02 %. Plus tard, ils ont augmenté l'efficacité de conversion de puissance jusqu'à 3.14% [79].

Les couches minces déposées de CZTS ont été recuites dans 95 % de  $\text{N}_2$  et 5% de  $\text{H}_2\text{S}$  à 400°C pendant une heure. La cellule solaire basée sur la configuration glass/Mo/CZTS/CdS/Al:ZnO/Al exhibé  $V_{oc} = 565 \text{ mV}$ ,  $J_{sc} = 8.76 \text{ mA/cm}^2$ , le  $FF = 55 \%$ . Schubert et al. [80], a rapporté un itinéraire différent, une Co-évaporation (16 minutes) rapide de tous les éléments dans un processus d'une seule étape. Les couches minces de CZTS étaient déposées sur un substrat verre/Mo à 550°C par évaporation thermique des matériaux de source de Cu, de Sn et de ZnS. Ce dispositif permet d'obtenir une efficacité de conversion de 4.1 %.

En 2011, Mamose et al.[81], ont déposé les précurseurs Sn, Cu, Zn simultanément par pulvérisation pour obtenir les films de CZTS. Après étaient sulfurés à 590°C pendant 7 minutes pour former les couches minces de CZTS. Les couches CZTS ont été alors employées comme couche absorbeur dans le dispositif de cellule solaire qui a montré une efficacité de 3.7 %. Les couches absorbeurs CZTS déposées par Chalapathy et al. [82], sur des substrats verre/Mo en utilisant des précurseurs dans l'ordre de Cu/Zn/Sn/Cu par la pulvérisation cathodique. Les précurseurs de CZTS étaient sulfurisés alors en vapeur de soufre pour former le film. La configuration d'Al/Al:ZnO/i-ZnO/CdS/CZTS/Mo/verre a montré une efficacité de conversion de puissance de 4.59 % pour une surface 0.44 cm<sup>2</sup>. Tanaka et al. [60] ont déposé les couches minces de CZTS par voie sol-gel. La cellule solaire fabriquée en utilisant la couche mince de CZTS avec le rapport Cu/(Zn+Sn)=0.80 a montré une efficacité de 2.03 %. La cellule solaire basée sur le CZTS avec la structure SLG/Mo/CZTS/CdS/Al:ZnO/Al a eu une efficacité de 0.16 %. On cite également que, Xin et al.[83] ont rapporté une efficacité de 3.62 % pour la cellule solaire en colorant construite en utilisant des nanoparticules de CZTS.

En 2012, Washio et al.[84], en utilisant des précurseurs d'oxyde avec une déposition en phase vapeur à atmosphère ouverte (OACVD). Les cellules solaires fabriquées avec la structure SLG/Mo/CZTS/CdS/Al:ZnO/Al ont donné une efficacité de 6.03 %. D'autres part, les cellules solaires fabriquées par Moholkar et al.[85], en utilisant PLD et en changeant le rapport Cu/(Zn+Sn). Le dispositif développé avec un rapport Cu/(Zn + Sn) = 1.1 a eu la meilleure efficacité de conversion 4.13 % avec  $V_{oc}$ = 700mv,  $J_{sc}$ = 10.01 mA/cm<sup>2</sup> et  $FF$  = 59 %. Shinde et al.[44], ont utilisé une nouvelle méthode SILAR pour la déposition de la couche mince CZTS qui donne un rendement de 0.12 %. Les couches minces de CZTS réalisées par Mali et al.[43], ont été constituées par immersion successive de substrat dans les solutions des précurseurs cationiques (Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>) et des précurseurs anioniques (S<sup>2-</sup>). Les couches minces de CZTS avec un nombre différent des cycles ont été obtenues et des cellules de PEC (photo-électrochimique) ont été formées. La meilleure cellule de PEC formée avec une efficacité de conversion 0.396 % pour 40 cycles. Le même groupe de chercheurs à plus tard, amélioré l'efficacité à 1.85 % [86].

En 2012, courtiser et al.[87], on rapportée une couche absorbeur CZTS a haute qualité avec une épaisseur du 2.8-3.0µm en utilisant des encres basées sur des dissolvants non toxique. Le dispositif fabriqué a montré une efficacité de surface totale de 5.14 %. Bhattacharya et al.[88], ont rapporté le dépôt par électrodéposition des couches CZTS, ces couches empilées ont subi un recuit de Cu/Sn/Zn dans un tube de four en présence de soufre élémentaire. Le résultat montre une faible efficacité de 1.7% à cause de la faible concentration des porteurs. Patel et al.[89] ont

déposé des couches minces de CZTS en utilisant la technique de spray pyrolyse. La cellule solaire fabriquée en utilisant la couche mince pulvérisée de CZTS avec une structure superstrat (glass/SnO<sub>2</sub>:F/CdS/CZTS/graphite) a montré une efficacité de conversion de 0.154 %. Das et al.[90], ont utilisé la même technique (spray pyrolyse) pour la déposition des couches absorbeur CZTS et le bain chimique pour la couche tampon CdS. Ils ont rapporté une tension de circuit ouvert de 280mv et une densité de courant de court circuit 3.1 mA/cm<sup>2</sup>. Le record de rendement de conversion photovoltaïque du CZTS par électrodéposition (7,1 %) a été obtenu par Ahmed et al.[41]. Ils ont fait des dispositifs avec électrodéposition de précurseurs de CuZnSn ensuite sulfurisé à 585 °C pendant 12 minutes.

En 2013, Cho et al.[91], ont préparé des couches minces de CZTS en utilisant la technique le dépôt "pâte". En appliquant un recuit et ensuite une sulfuration des films polycristallins de CZTS. Les cellules réalisées à partir de cette technique possèdent un rendement de 3.02 %. Fernandes et al.[92] ont étudié l'effet du temps de sulfuration sur des propriétés de CZTS déposée par pulvérisation cathodique. Trois différents temps, 10, 30 et 60 minutes, à une température maximum de sulfuration ont été considérés. Le rendement le plus élevé est obtenus pour un dispositif préparé pendant 10 minutes et a eu une efficacité maximum 0.54 %. Sousa et al.[93], ont utilisé une méthode hybride, combinant la co-magnétron radiofréquence de pulvérisation et l'évaporation. Une série de précurseurs était sulfurisée dans un four tubulaire exposé directement à une vapeur de soufre et l'autre sulfurisé dans le même four mais à l'intérieur d'un tube de quartz où des granules de soufre. L'efficacité de conversion de 2.4% et 1.1% ont été obtenues pour les dispositifs fabriqués à l'aide du flux direct de soufre et dans le tube de quartz respectivement.

En 2013, quelques travaux sur la cellule solaire pulvérisée de CZTS ont été rapportés. Patel et al.[94], ont fabriqué la cellule CZTS/CdS entièrement par un procédé de spray pyrolyse. La cellule solaire a montré une tension de circuit ouvert  $V_{oc}=157.25\text{mV}$ , la densité de courant de court-circuit  $I_{sc}=3.024\text{ mA/cm}^2$  et le facteur de forme  $FF=24.77\%$ . Rodriguez et al.[95], ont rapporté la fabrication de la cellule solaire de CZTS en utilisant le spray pyrolyse pneumatique. Pour un dispositif ayant la structure CZTS/CdS/i-ZnO/ZnO:Al, ils ont obtenus une efficacité de 0.49 %.

En 2013 Shin et al.[96], ont déposés des couches CZTS par la méthode d'évaporation thermique, avec une structure constituée de Glass/Mo/CZTS(600 nm)/CdS(90-100 nm)/i-ZnO(80 nm)/ZnO:Al(450 nm)/Ni- Al/MgF<sub>2</sub>(100 nm). Un rendement de 8.4% est obtenu sous une illumination d'AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>, c'est le rendement le plus élevé rapporté pour le CZTS.

# Chapitre III

---

## Techniques Expérimentales D'Élaboration

---

Généralement, dans une cellule solaire en couches minces, il existe quatre couches principales empilées à savoir : Une couche d'oxyde transparent conducteur (FTO), la couche tampon (dans notre travail on utilise CdS et ZnS), la couche absorbante (CZTS) et le contact arrière d'Au.

La première partie de ce chapitre aborde le système de dépôt utilisé pour la réalisation des couches minces de CZTS, CdS, ZnS et FTO, tout en citant les différentes étapes et les conditions expérimentales adaptées. Tandis que la seconde partie décrit les techniques de caractérisation utilisées pour l'étude des différentes propriétés des couches minces de CZTS.

### **III.1. Élaboration des différents composants de la cellule :**

#### **III.1.1. Substrat en verre :**

Le substrat utilisé pour la réalisation des cellules solaires est en verre sodo-calcique choisi pour son coefficient d'expansion thermique proche de celui de l'absorbeur afin d'éviter la fissuration et le décollement de ce dernier lors de la variation de la température, ainsi que son faible coût. Ce substrat de verre d'épaisseur ~1mm, de dimensions (15 x 20 mm<sup>2</sup>). Un grand nombre d'études mettent en évidence la relation directe entre l'état de surface du substrat avant le dépôt et la qualité des couches. En effet la présence d'impureté à l'interface engendre des niveaux de pièges sur cette dernière. En conséquence, son nettoyage est une étape très importante ou il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière. Ces conditions sont nécessaires à la bonne adhérence du dépôt des films déposés sur le substrat. Ce traitement consiste en premier lieu, à plonger ces lames dans un bain de méthanol soumis à des ultrasons pendant 15 min à la température ambiante, afin d'éliminer les impuretés qui peuvent exister à la surface du substrat, puis on rince ces substrats à l'eau distillée. Ensuite, ces lames sont dégraissées avec de l'acétone pendant 15 min puis lavées une deuxième fois à l'eau distillée et enfin, séchées avec un papier optique.

#### **III.1.2. Contact avant (FTO) :**

Afin de rendre le substrat en verre conducteur, le dépôt d'une couche d'oxyde conducteur transparent (TCO : transparent conductive oxide) est nécessaire. Une électrode conductrice transparente adaptée pour une utilisation photovoltaïque doit à la fois posséder une conductivité électrique élevée et présenter une transparence maximale dans le domaine du visible. Les films minces d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) ont les meilleures propriétés optiques et électriques parmi tous les films de SnO<sub>2</sub> dopés. Le FTO est déjà commercialisé et utilisé comme électrode transparente et conductrice dans de nombreux domaines, y compris le domaine des cellules

solaires. Nous présentons dans le Tableau III-1 quelques exemples sur les propriétés optiques et électriques des films de FTO.

Electrode	Substrat	Technique de dépôt	T° de dépôt (°C)	Epaisseur (nm)	T(%)	R( $\Omega$ )	Réf
FTO	Verre	Spray pyrolyse	450	160-250	75	25	[1]
FTO	Verre	Spray pyrolyse	400	1000	80	8	[2]
FTO	Verre	Spray pyrolyse	400	600	90	12.31	[3]
FTO	Verre	PLD	300	400	87	12.5	[4]

**Tableau III.1:** Etat de l'art de quelques films de SnO<sub>2</sub> dopé au fluor (FTO).

En plus de ses bonnes propriétés, la raison principale qui a conduit à la commercialisation du FTO est sa stabilité thermique car il est capable de résister à des températures élevées (500°C) sans dégradation de ses propriétés optiques et électriques, contrairement à l'ITO qui commence à perdre la qualité de sa conductivité et de sa transmission à partir de 300°C [5,6]. Le FTO est donc aujourd'hui l'OTC le plus utilisé dans la fabrication des cellules sensibilisées par un colorant, qui nécessite des étapes de recuit à des températures proches de 500°C.

Composé	Formule	Rôle	Concentration
Chlorure d'étain	SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Précurseur Sn (sel)	0.8 mol/L
Fluorure d'ammonium	NH <sub>4</sub> F	Dopant F (sel)	8, 10,12,15 mol/L

**Tableau III.2:** Composés de la solution utilisée dans l'élaboration des couches FTO par spray ultrasonique.

Dans des solutions de l'eau, nous avons varié le pourcentage du dopant (Fluor) pour obtenir des bonnes couches conductrices utilisées pour la fabrication d'une cellule solaire à base de Au/CZTS /CdS, ZnS/FTO. Les dépôts de FTO ont été réalisés sur des substrats de verre de dimensions de (4×2 cm<sup>2</sup>) environ. Ces substrats sont ensuite nettoyés afin d'éliminer les impuretés qui peuvent exister à la surface du substrat. Les films minces obtenus sont transparents et conducteurs (R variée dans l'intervalle 7-15 $\Omega$ ). L'épaisseur de ces couches minces varie entre 0.5 et 1  $\mu$ m.

**III.1.3. Couche absorbante CZTS :**

Parmi les différents procédés d'élaboration de CZTS, le spray pyrolyse est le procédé simple qui permet actuellement d'obtenir des meilleurs rendements acceptables de conversion en laboratoire. C'est aussi celui qui a été choisi dans le présent travail.

**III.1.3.1. Principe de spray ultrasonique :**

La pulvérisation chimique réactive (spray) est une technique de traitement utilisée, dans la recherche, pour préparer des couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray présente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Elle offre la possibilité de préparer des films selon les compositions des précurseurs désirées, car elle n'exige pas de substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, poreux et pour la production de poudre.

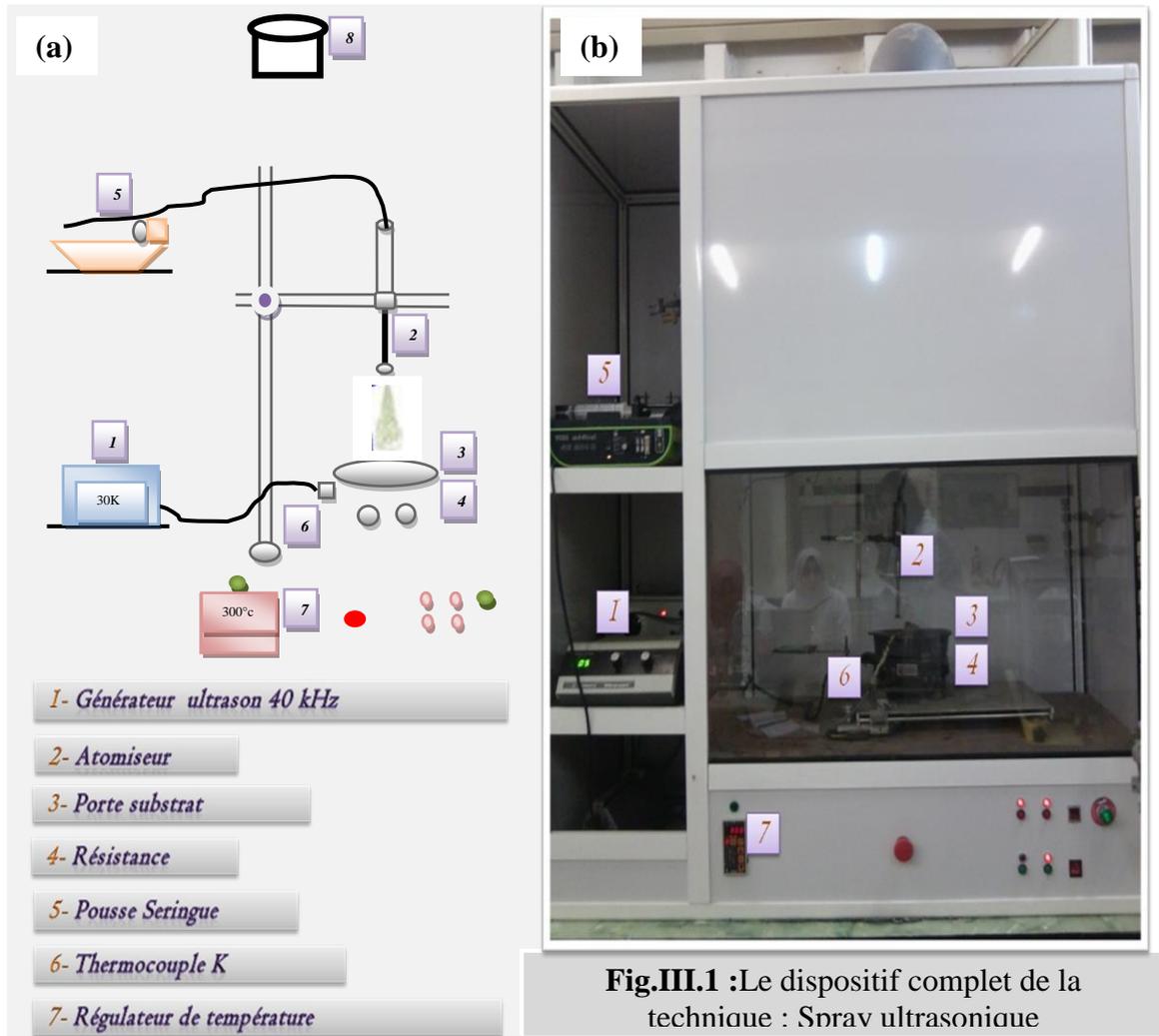
Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple. Son principe général est basé sur la vaporisation et la projection d'une solution de différents composés réactifs, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte sous un vide (ou bien dans une chambre de réaction), environ de 50 Torr.

La description de la formation des films par la méthode Spray pyrolyse peut être résumée comme suit:

- (1) Formation des gouttelettes à la sortie du bec et sa projection sur un substrat.
- (2) Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat chauffé par réaction pyrolytique.

**III.1.3.2. 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 servant à réaliser des films minces, relativement homogènes, d'un matériau choisi. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons contribué à sa mise au point est montré sur la Figure III.1.



**Fig.III.1** :Le dispositif complet de la technique : Sprav ultrasonique

**Figure.III.1** : Le dispositif complet de la technique Spray ultrasonique : (a) : Schéma de principe et (b) : photographie du système.

### III.1.3.3. Préparation des solutions :

Les solutions sont préparées à partir de produits chimiques contenant les éléments «Cu», «Zn», «Sn» et «S» de haut degré de pureté (analytique 99,99%) dissous dans de l'eau distillée.

«Cu»: Le précurseur largement utilisé pour le cuivre pour déposer les couches minces CZTS est  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [7-19].

«Zn» : Deux précurseurs différents de Zn sont préionisés ;  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pour le dépôt des couches CZTS [9, 14, 20-21].

«Sn»: Deux différentes sources (chlorures) sont utilise. Le  $(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  et  $(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$  ont été signalés comme précurseur de «Sn» [7,10-11,15].

«S»: Le composé organique hydrosoluble  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  (thiourée) est utilisé comme source de soufre.

Les solutions aqueuses préparées dans ce travail sont composées des éléments ci-après:

- Acétate de Zinc ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ )
- Le Chlorure d'étain ( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ )
- le Chlorure de Cuivre ( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ )
- Thiourée  $SC(NH_2)_2$

❖ **Dopage aux nanoparticules d'or:** Or colloïdal préparé en mélangeant 2 solutions:

- 1<sup>ère</sup> solution: 115 mg de  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  dans 200 ml d'eau distillée.
- 2<sup>ème</sup> solution: 266 mg de tri sodium citrate di hydraté  $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$  dans 10 ml d'eau distillée.
- Le mélange des deux solutions est chauffé à 60°C dans un bain-marie durant 30 minutes (jusqu' à apparition d'une couleur rouge violacé).

#### III.1.3.4.Composition chimique envisagée pour l'élaboration des couches minces de CZTS:

Dans cette étude nous avons élaboré des couches minces de CZTS à différentes températures du substrat pendant différent temps de dépôt, et à une distance (bec-substrat) égale à 3 cm. La solution source renferme les réactifs indiqués dans le Tableau III.3:

Composé	Formule	Rôle	Concentration
Chlorure de cuivre	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	Précurseur Cu (sel)	0.002,0.005,0.010,0.015mol/L
Acétate de zinc	$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$	Précurseur Zn (sel)	0.005mol/L
Chlorure d'étain	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	Précurseur Sn (sel)	0.005mol/L
Thiourée	$SC(NH_2)_2$	Précurseur S (sel)	0.04mol/L

**Tableau III.3:** Composés de la solution utilisée pour l'élaboration du CZTS par spray ultrasonique.

#### III.1.3.5.Paramètres de dépôt de la couche absorbante :

Pour optimiser les conditions de synthèse des films  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS), deux séries d'expériences sont réalisées. Dans chaque série, la concentration de cuivre dans la solution a été varié de 0.002 à 0.015M (M = 0.002, 0.005, 0.010, 0.015 mol/L). Pour chaque concentration, trois temps de dépôt ont été considéré (45, 60 et 75 minutes).La deuxième série est composé en deux groupes, l'un sans nanoparticules d'or tandis que l'autres contient des nanoparticules or, tout en gardant un temps de dépôt fixé à 60min et la molarité des précurseurs. Dans les deux cas la température de substrat ont été variés (240-400°C).

Les solutions	La molarité (mol / L)	Le temps de dépôt (min)	Température (°C)
<b>Série : (1)</b>			
Chlorure de cuivre	<b>0.002</b>	<b>45, 60, 75</b>	<b>280</b>
Acétate de zinc	<b>0.005</b>		
Chlorure d'étain	<b>0.005</b>		
Thiourée	<b>0.040</b>		
Chlorure de cuivre	<b>0.005</b>	<b>45, 60, 75</b>	
Acétate de zinc	<b>0.005</b>		
Chlorure d'étain	<b>0.005</b>		
Thiourée	<b>0.040</b>		
Chlorure de cuivre	<b>0.010</b>	<b>45, 60, 75</b>	
Acétate de zinc	<b>0.005</b>		
Chlorure d'étain	<b>0.005</b>		
Thiourée	<b>0.040</b>		
Chlorure de cuivre	<b>0.015</b>	<b>45, 60, 75</b>	
Acétate de zinc	<b>0.005</b>		
Chlorure d'étain	<b>0.005</b>		
Thiourée	<b>0.040</b>		
<b>Série : (2)</b>			
Chlorure de cuivre	<b>0.010</b>	<b>60</b>	<b>240</b>
Acétate de zinc	<b>0.005</b>		<b>280</b>
Chlorure d'étain	<b>0.005</b>		<b>320</b>
Thiourée	<b>0.040</b>		<b>360</b>
<b>(sans nanoparticule d'or)</b>			<b>400</b>
Chlorure de cuivre	<b>0.010</b>	<b>60</b>	<b>240</b>
Acétate de zinc	<b>0.005</b>		<b>280</b>
Chlorure d'étain	<b>0.005</b>		<b>320</b>
Thiourée	<b>0.040</b>		<b>360</b>
<b>(avec nanoparticule d'or)</b>			<b>400</b>

**Tableau III.4:**Tableau récapitulatif des conditions expérimentales du CZTS.

### III.1.4. La couche tampon :

#### III.1.4.1. La couche de CdS :

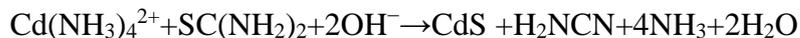
La couche tampon intermédiaire entre FTO et CZTS de CdS (de type n) permet de former l'hétérojonction avec le CZTS est déposée par bain chimique (*Chemical Bath Deposition*,

CBD). Le processus de dépôt CBD se passe à l'intérieur d'une hotte aspirant les gaz toxiques, surtout le cadmium. Le montage se compose d'un bûcher contenant la solution de dépôt. Ce bûcher est plongé dans un bain mari de température stabilisée à 60°C muni d'un agitateur magnétique pour l'homogénéisation de la température. Les substrats sur lesquels se réalise la croissance des films sont maintenus par des bras fixés à des potences, ce qui permet de faciliter le déroulement de l'expérience. Le bain chimique est une solution aqueuse dont la composition est résumée au Tableau.III.5. Nous avons utilisé deux sources différentes de Cadmium dans le but d'étudier l'effet de la source de Cadmium sur les propriétés du matériau.

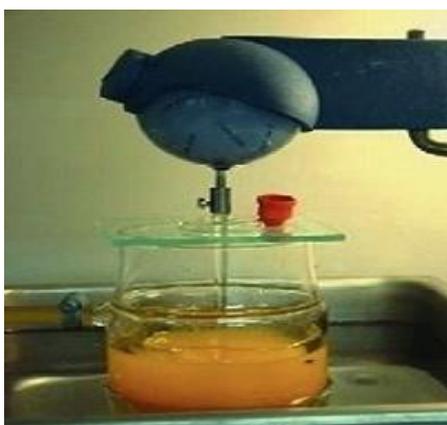
Composé	Formule	Rôle	Concentration
Acétate de cadmium	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	Précurseur Cd (sel)	1.0mol/L
Sulfate de cadmium	$(\text{CdSO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Précurseur Cd (sel)	1.0mol/L
Thiourée	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	Précurseur S	1.0mol/L
Ammoniaque	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	Agent complexant	9.5mol/L

**Tableau III.5 :** Composés du bain chimique d'élaboration du CdS.

La réaction de formation du CdS est la suivante[22] :



Avec ce procédé, une couche de CdS de type n d'environ 50 nm est déposée. Le dépôt par bain chimique permet d'avoir un bon recouvrement du CZTS par le CdS.



**Figure III.2:** Dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) par CBD.

#### III.1.4.2. La couche de ZnS :

Le sulfure de zinc est un important semi-conducteur à large bande interdite dont le gap direct est de l'ordre de 3.65 eV. Il a un vaste potentiel d'utilisation dans les dispositifs photo luminescents

et électroluminescents, il est aussi utilisé comme fenêtre optique de type n dans les cellules solaires. Le matériau sulfure de zinc peut être élaboré en utilisant différentes techniques de croissance [23]. En particulier, les films minces de sulfure de zinc (ZnS) suscitent beaucoup d'attention ces dernières années à cause de leurs propriétés optiques, électriques et structurales favorables, qui sont substitués à la couche CdS à cause du risque de cette dernière.

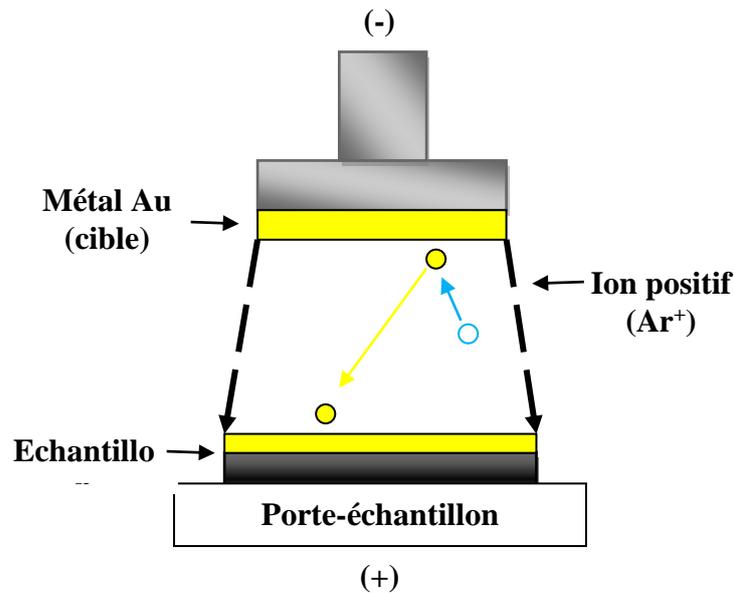
Les couches minces de ZnS ont été déposées par la technique de spray ultrasonique sur un substrat de FTO chauffé à une température de 400°C pendant 10 minutes. La solution utilisée est constituée des deux éléments, le chlorure de zinc hydrate comme matériau source de Zn et la thiourée comme matériau source de S, dilués dans de l'eau distillée avec des concentrations différentes de 0,1 mol/L pour  $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$  et 0,1 mol/L pour  $CS(NH_2)_2$ . Nous avons obtenue des films minces de ZnS transparents homogènes et adhérents.

### III.1.5. Contacts arrière : (métallisation)

La métallisation est réalisée par pulvérisation cathodique. Cette méthode permet d'obtenir un film conducteur sur un substrat sans aucun traitement thermique. La technique consiste à pulvériser de l'or par bombardement ionique sur le substrat (Figure III.3). La céramique est placée dans l'enceinte, sous un vide primaire, à faible distance de la cible plane constituée d'or. Une différence de potentiel D.C est appliquée entre la cible et l'échantillon, la cible devenant la cathode et l'échantillon l'anode. Un gaz neutre (argon) est injecté à basse pression dans l'enceinte et sous l'action de la différence de potentiel, un plasma froid se crée. Les ions positifs ( $Ar^+$ ) accélérés dans la sanie vont arracher mécaniquement les atomes de la cathode (cible) par bombardement ionique. Ces atomes projetés se déposent sur la surface à métalliser. Tous les dépôts ont été réalisés à l'aide d'un métalliseur par pulvérisation cathodique de marque (Edward-sputter coter S 150B).

Les paramètres de métallisation sont les suivants :

- pression d'argon : 4 mbar
- intensité de dépôt : 30 mA
- durée du dépôt : 20 secondes
- vitesse de croissance : 17 Å/sec



**Figure III.3:** Schéma de principe de dépôt par pulvérisation cathodique.

### III.2. Les caractérisations physiques utilisées :

Le CZTS est un matériau très sensible aux conditions de préparation. Par conséquent il ne suffit pas de réaliser un banc de dépôt, aussi sophistiqué soit-il, pour être certain d'élaborer un matériau ayant de bonnes propriétés optoélectroniques. Par ailleurs un réel travail d'optimisation est nécessaire pour définir les meilleures conditions de préparation, ce qui exige une analyse systématique des diverses propriétés optiques et électriques du matériau élaboré. Dans ce sens, et pour l'étude de CZTS, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, observer l'influence de nos paramètres externes de dépôts sur la qualité des couches CZTS pour optimiser. C'est dans ce but que nous avons exploité différentes techniques d'analyse et de caractérisations des matériaux.

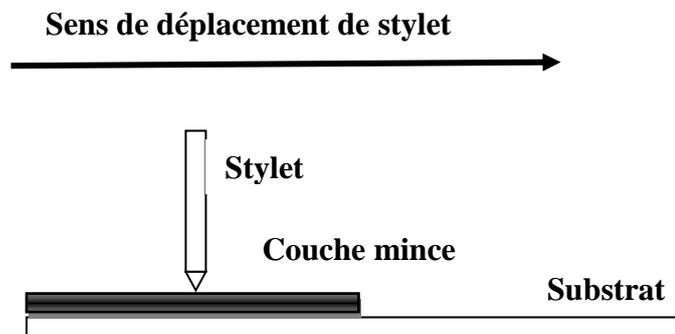
La caractérisation des couches CZTS est réalisée à l'aide des méthodes fortes variées ci-dessous:

- La profilométrie pour les mesures des épaisseurs et des vitesses de croissances.
- La spectrophotométrie UV- VIS -NIR pour l'étude de la transmittance, du gap optique et de l'indice de réfraction du film.
- Pour la caractérisation structurale, nous avons utilisé la diffraction de rayons X (DRX) et la Spectrométrie Raman.
- La microscopie électronique à balayage (MEB) est consacrée à l'étude de la morphologie des couches minces.

Nous présentons brièvement les différentes techniques auxquelles nous avons eu recours pour caractériser notre matériau.

### III.2.1. Profilomètre :

L'épaisseur d'une couche dépend généralement des paramètres de l'expérience. Dans notre travail, la mesure de l'épaisseur se fait en utilisant un profilomètre "DECTAK", le principe de fonctionnement de cet appareil est le suivant: Un stylet à pointe diamantée très sensible balaie la surface de l'échantillon, les irrégularités de la surface du dépôt analysées se traduisent directement par une variation dans la position verticale de ce stylet qui est alors transformée en tension électrique grâce à un transformateur différentiel. Un convertisseur analytique numérique, permet de stocker les résultats dans la mémoire de l'appareil et assurer le lien avec le logiciel. On obtient alors sur l'écran la variation verticale de la position du stylet en fonction de la distance parcourue sur l'échantillon (on note que la marche entre la zone du substrat recouverte et l'autre zone non couverte est nécessaire). La force appliquée par le stylet est 2,38 mg et la vitesse de balayage est de 50  $\mu\text{m}/\text{sec}$ .



**Figure III.4:** Principe de mesure de l'épaisseur par un profilomètre.

### III.2.2. Diffraction des rayons X :

La technique d'analyse par diffraction de rayons X repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La diffraction résultante aboutit à l'obtention d'un diffractomètre et permet la détermination des distances réticulaires des plans de diffraction. La loi de Bragg définit la relation entre la longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda$ ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller ( $d_{hkl}$ ), et l'angle de diffraction ( $\theta$ ), l'entier naturel  $n$  représentant l'ordre de diffraction.  $n\lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta)$ .

L'appareillage utilisé est un diffractomètre PHILIPS XPERT MPD. Il est couplé à un ordinateur réalisant l'automatisation des balayages angulaires et des enregistrements. La source de rayon X est constituée d'un tube scellé à anticathode de cuivre ( $\lambda = 1.5428 \text{ \AA}$ ), couplé à un monochromateur arrière en graphite afin de filtrer le raie  $K\beta$  du cuivre et éventuellement la fluorescence de l'échantillon. Le montage utilisé permet d'obtenir des spectres par réflexion. Les fentes avant et arrière ont été fixées à 2 mm. Le balayage est de  $30-120^\circ$  ( $2\theta$ ). Le pas de balayage

est de  $0,02^\circ$ , pour un temps d'acquisition moyen de 2 heures pour l'identification des composés, 12 heures pour des études plus poussées. L'identification des composés cristallins s'appuie sur la comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires avec les données de la littérature. Un logiciel de type (X PERT collector) permet d'étudier le spectre de diffraction des RX et d'identifier les phases cristallines de l'échantillon à analyser.

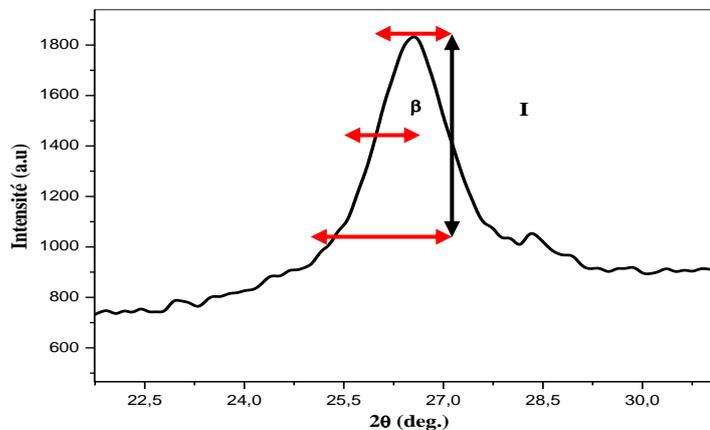
### III.2.2.1 Exploitation des spectres DRX :

- **La taille des grains**

La taille des grains des différents échantillons a été déterminé à partir des spectres de diffractions de rayons X. La taille moyenne  $D$  des cristallites est estimée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [24-25]:

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

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



**Figure III.5 :** Illustration montrant la définition de  $\beta$  à partir d'une raie de diffraction des rayons X.

- **Détermination des déformations :**

En général, les déformations sont reliées aux contraintes par la formule :  $T_{ji} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl}$ . Cette méthode nécessite la connaissance des constantes d'élasticité  $C_{ijkl}$ . Ces dernières sont quelquefois non disponibles dans la littérature. Une autre approche pour déduire l'information de la déformation dans le film, sans avoir recours à ces constantes. Cette dernière relie la déformation à la largeur à mi-hauteur  $\beta$  du pic de diffraction [24-25].

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

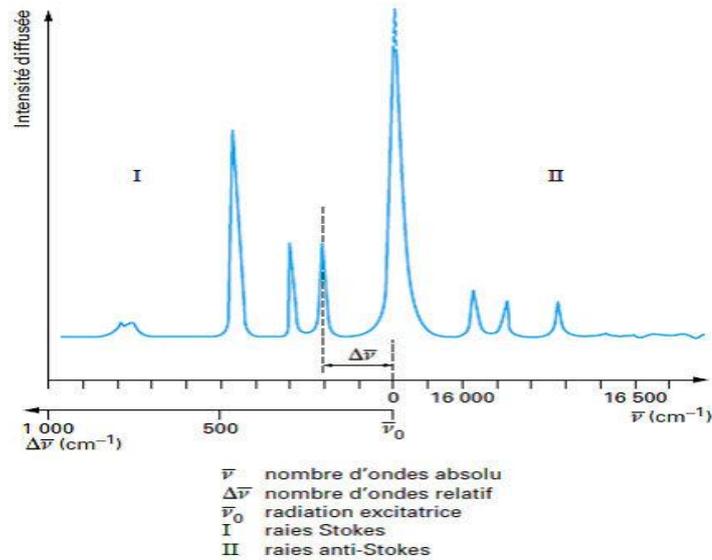
### III.2.3. Spectroscopie UV-Visible :

Les domaines de la spectroscopie sont généralement distingués selon l'intervalle de longueur d'onde 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 de type (UV-3101 PC-SHIMADZU), 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 (200-3000nm) avec une résolution de 5nm. En exploitant ces courbes de  $T=f(\lambda)$ , il est possible d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques ; le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de la bande interdite (gap), l'énergie d'Urbach et l'indice de réfraction [26-27].

### III.2.4. Spectrométrie Raman :

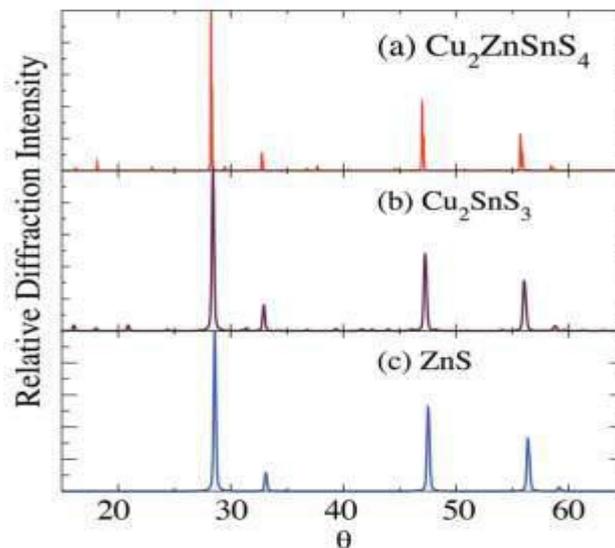
La spectrométrie de diffusion Raman est une technique permettant l'observation des états vibrationnels d'une molécule. Lors de l'incidence d'un faisceau monochromatique de lumière visible ou proche du visible sur un matériau dont aucune transition électronique n'est associée à la longueur d'onde du faisceau incident, celui-ci est majoritairement diffusé de manière élastique, il s'agit du phénomène de diffusion Rayleigh. Cependant, une infime partie du rayonnement est diffusée de manière inélastique, soit avec une énergie plus importante dans le cas de la diffusion Raman anti-Stokes, soit avec une énergie plus faible dans le cas de la diffusion Raman Stokes (Figure III.6). Les énergies sont exprimées ici en nombre d'onde, le déplacement Raman désigne l'écart de nombre d'onde entre l'excitation et la raie Stokes observée.

La spectroscopie Raman est largement utilisée comme complément à la DRX pour caractériser les composés d'un matériau, tels le CZTS, qu'ils soient sous forme de poudre, ou déposés en couches minces. Cette technique permet notamment la recherche d'impuretés, y compris en petites quantités [28-30]: on a utilisée un spectromètre Raman d'une une excitation de 325 nm qui peut déceler de très faibles traces de ZnS [31].



**Figure III.6:** Diffusions Raman Stokes et Anti-Stokes.

Des études théoriques ont montré qu'un échantillon stœchiométrique de CZTS de structure kēsterite ordonnée (groupe d'espace  $I-4$ ) possède 27 modes Raman optiquement actifs [32-34]. Les phases ZnS, CuSnS<sub>3</sub> ne sont pas décelables par diffraction des rayons X (DRX) car les positions de leurs pics de diffraction sont quasiment identiques aux pics du CZTS (Figure III.7).



**Figure III.7:** Diffractogrammes simulés des composés a) CZTS b) Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> c) ZnS [35].

Ainsi, la DRX, seule, ne permet pas d'identifier la présence ou non de phases secondaires. Pour cela, la spectroscopie Raman est un moyen de caractérisation très complémentaire. Le Tableau III.6 référence les fréquences de vibration du CZTS et des différentes phases secondaires possibles.

Phases	Pics Raman caractéristiques (cm <sup>-1</sup> )	Références
CZTS	253, 289, 338, 374	[36-37]
ZnS	273, 348, 695, 1044	[30,38]
SnS	96, 160, 190, 219, 228	[39]
SnS <sub>2</sub>	215,314	[39]
Cu <sub>2-x</sub> S	264,475	[30]
Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	307	[41]
Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> quadratique	297, 337, 352	[40]
Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> cubique	267, 303, 356	[40]
Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub> orthorhombique	318	[40]

**Tableau III.6 :** Fréquences de vibration Raman du CZTS, et des différentes phases secondaires Possibles.

Il est donc nécessaire de coupler les techniques de DRX et spectroscopie RAMAN pour caractériser le matériau CZTS et déterminer la présence ou non de phases secondaires parasites.

### III.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La morphologie des couches minces a été observée avec un microscopie électronique à balayage (MEB). L'échantillon est soumis à un bombardement d'électrons émis par un canon dans une colonne maintenue sous vide. Ces électrons dits « primaires » sont focalisés sur la surface de l'échantillon. L'interaction électron-matière provoque à la surface de l'échantillon l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X.

Les photographies présentées dans cette thèse sont des images en électrons secondaires. Leur profondeur d'émission est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Le rendement en électrons secondaires dépend de la composition et de la topographie de la surface. Les couches analysées étant fines et conductrices, aucun traitement préalable des échantillons n'a été réalisé.

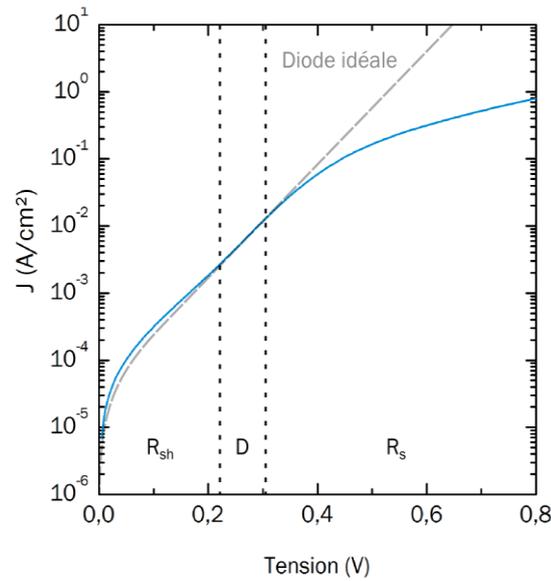
### III.2.6. Caractérisation électrique :

#### III.2.6.1. Mesures I(V) sous obscurité :

Les mesures I(V) sous obscurité permettent d'extraire les paramètres de la diode (le courant de saturation  $I_s$  et le facteur d'idéalité  $n$ ), ainsi que la valeur de la résistance série  $R_s$ . La Figure III.8 présente une courbe I(V) mesurée sous obscurité sur une cellule CZTS.

La méthode d'extraction des paramètres la plus simple est d'effectuer une interpolation de chaque domaine de la courbe. La résistance parallèle peut ainsi être extraite en effectuant une régression linéaire de la courbe autour de 0V. La résistance série est obtenue avec une régression

linéaire aux grandes valeurs de tensions. Enfin, les paramètres de diode ( $I_s$  et  $n$ ) sont obtenus par interpolation de la partie exponentielle (linéaire en échelle semi-log) de la courbe en utilisant la loi de Shockley. D'autres méthodes plus précises peuvent aussi être utilisées afin d'extraire les paramètres de la diode à partir d'une courbe  $I(V)$  sous obscurité [42]. La variation de la tension appliquée aux bornes de l'hétérojonction crée un courant  $I$  mesuré, à l'aide d'un traceur du courant (Figure III.9) qui permet de visualiser directement la courbe  $I(V)$ .



**Figure III.8** : Courbe  $I(V)$  sous obscurité d'une cellule CZTS en échelle semi-log. La courbe en pointillés gris représente le même dispositif sans les résistances parasites (loi de Shockley). Les pointillés noirs verticaux délimitent les domaines dominés par les différents composants : court-circuits ( $R_{sh}$ ), diode (D) et résistance série ( $R_s$ ).

Le montage expérimental utilisé dans nos mesures est représenté sur la Figure III.9 suivante : Après avoir visualisé la caractéristique, nous avons procédé au relevé d'un certain nombre de valeurs. La caractérisation  $I(V,T)$  est une technique indispensable à l'étude des recombinaisons dans une cellule solaire [43-44]. En mesurant la caractéristique  $I(V)$  pour différentes températures, cette technique de caractérisation permet d'avoir accès à la localisation ainsi qu'aux différents types de défauts. Les caractéristiques  $I(V,T)$  sont mesurées dans un thermostat, de la température ambiante jusqu'à 100°C.



**Figure III.9:** Le dispositif de la caractérisation I(V) pour le test des hétérojonctions CZTS/CdS, ZnS (Labo. LCMI, Univ. Constantine 1).

### III.2.6.2. Mesures I(V) sous éclairage :

Quand la cellule est illuminée, elle produit un courant d'autant plus élevé que l'éclairage est intense. Ce courant est proportionnel à l'éclairage. On retrouve donc la même caractéristique que celle de l'obscurité, mais décalée vers le bas d'un courant  $I_{ph}$  (photocourant) correspondant à l'intensité de l'éclairage. La source de lumière utilisée est une lampe halogène. Le flux lumineux incident sur la cellule a été mesuré à l'aide d'un luxmètre est de valeur 650 Lux. Le courant est mesuré sur l'ampèremètre, et le voltmètre pour la tension aux bornes de la cellule. Les résultats sont présentés aux formes de courbes.

### III.2.6.3. Mesures C(V) :

Les mesures de capacité-tension (C(V), ou encore mesures d'admittance) permettent de déterminer la densité de porteurs libres dans le CZTS, ainsi que la longueur de la zone de déplétion. Le principe est de mesurer la capacité de la diode à différentes valeurs de tension appliquées, ce qui a pour effet de faire varier la longueur de la zone de déplétion  $W$ . Pour chaque mesure, la tension appliquée oscille avec une amplitude (*level*) et une fréquence donnée afin de charger et décharger les différents états dans l'absorbeur (CZTS).

La hauteur de barrière peut-être obtenue par une mesure capacitive. Comme nous avons vu au premier chapitre, La capacité de la zone de déplétion est en fonction de la polarisation inverse suivant la relation suivante :

$$C^{-2} = \frac{2}{A^2 q N_D \epsilon_s} (V_i - V) \quad (\text{III.3})$$

Le tracé de  $C^{-2}$  en fonction de V doit être une droite, la pente de cette droite permet de déterminer la concentration du dopage  $N_D$  et l'extrapolation à  $C^{-2}(V)=0$  permet de déterminer la valeur de

l'intersection  $V_i$  de cette droite avec l'axe du voltage. La hauteur de barrière Schottky se déduit de la relation suivante [45]:

$$\varphi_b = V_i + \zeta + K_b T/q \quad (\text{III.4})$$

Où  $q\zeta$  est la différence en énergie entre le niveau de Fermi du semiconducteur et le niveau bas de la bande de conduction loin dans le substrat, sa valeur est donnée par :

$$q\zeta = K_b T \ln \frac{N_C}{N_D} \quad (\text{III.5})$$

Avec  $N_C$  est la densité d'états électroniques dans la bande de conduction.

Cette méthode de mesure a donc été utilisée afin de déterminer le profil de dopage du CZTS dans les cellules étudiées. Les mesures C(V) ont été effectuées à l'aide d'un analyseur d'impédance de type HP4284A, un signal alternatif (100Hz;1MHz) de 100mV auquel a été superposé à une tension continue (-20;+20V) a été appliqué sur les échantillons dans l'obscurité à température ambiante.

#### III.2.6.4. Caractérisation des états d'interface par la méthode de la conductance:

Parmi les méthodes d'évaluation des états d'interface, la méthode de la conductance. L'intérêt est que la conductance d'une structure MIS est beaucoup plus sensible à la présence d'états d'interface que la capacité.

##### III.2.6.4.1. La méthode de la conductance :

###### 1. Introduction :

La méthode de la conductance est proposée par Nicollian et Goetzberger en 1967 [46-48]. Dans la suite et pour simplifier, nous appelons cette méthode la « G- $\omega$  ». La G- $\omega$  est la méthode la plus complète pour caractériser les états d'interface : elle permet de mesurer la densité des états d'interface ( $D_{it}$ ), la section efficace de capture des porteurs majoritaires par les états d'interface et elle donne aussi des informations sur les fluctuations du potentiel de surface. La technique G- $\omega$  est basée sur la mesure de la conductance parallèle équivalente  $G_{it}$  des différents structures (MS, MIS, MOS) en fonction de la fréquence et de la tension  $V_g$  appliquée à la grille. La conductance qui représente les pertes dues à la capture et l'émission des porteurs par les pièges d'interface, est une mesure de la densité des états d'interface  $D_{it}$ .

Selon la fréquence du signal, ces pertes sont plus au moins importantes. En effet, à très basses fréquences, les échanges des porteurs entre les pièges et les bandes s'effectuent à l'équilibre thermodynamique vu que les états d'interface répondent rapidement à ce petit signal. Par voie de conséquence, on ne constate aucune perte énergétique et la conductance mesurée est donc faible.

A hautes fréquences, les états d'interface, n'ayant pas le temps de suivre le signal, n'échangent pas de porteurs avec les bandes, ce qui limite les pertes et donc la conductance est là encore faible. Donc, les pertes sont plutôt constatées pour des fréquences intermédiaires (de quelques Hertz à  $\sim 1\text{MHz}$ ). La technique de mesure  $G-\omega$  et le principe de détermination des propriétés des états d'interface sont décrits dans le paragraphe suivant.

## 2. Mesures expérimentales :

Pour déterminer la densité des états d'interface  $D_{it}$ , il faut déterminer leur conductance  $G_{it}$  et ceci à partir de la conductance  $G_m$  et la capacité  $C_m$  mesurées par le capacimètre. Pour les mesures en fréquence, nous avons utilisé un analyseur d'impédance (admittance) (Hewlett Packard 4192A), qui délivre un courant alternatif de fréquence variant de 100Hz à 1MHz. La tension d'attaque peut avoir une valeur de 5mV à 1.1V, elle est variable par pas de 1mV. Le balayage en fréquence peut être manuel ou automatique. Les mesures ont été effectuées au Laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'université de Constantine1. Les valeurs de capacité et de conductance en fonction de la fréquence sur la structure étudiée, ont été calculées à partir des mesures de l'impédance (admittance) complexe de la structure.

Les mesures effectuées concernent l'impédance de l'échantillon à différentes températures et différentes tensions de polarisations. :

- Les tensions de polarisation sont choisies de telle sorte que l'échantillon soit dans le régime de déplétion :  $V_g = 1\text{ V}$ .
- Les températures de mesure allant de 283 K à 353 K.

La conductance  $G_{it}$  contient toutes les informations nécessaires pour définir les états d'interface. Un piège à l'interface est caractérisé par sa position énergétique et sa constante de temps de capture. À une fréquence donnée caractéristique d'un piège, les échanges de porteurs avec ce piège sont maximum ce qui veut dire que  $G_{it}/\omega$  présente un maximum et donc un pic en fréquence. D'autre part, le niveau d'énergie (de piège) sondé de la bande interdite dépend de la position du niveau de Fermi et donc de  $V_g$ . En conséquence, pour une valeur de fréquence fixe, la variation de  $V_g$  fait qu'un piège donné va répondre au signal et donc  $G_{it}$  présente aussi un pic en  $V_g$ . L'amplitude du pic donne alors la densité des états d'interface alors que la tension  $V_g$  donne la position énergétique des pièges. Dans la méthode de la conductance, on se place dans le régime de déplétion, ce qui ne permet de caractériser que la moitié inférieure de la bande interdite pour un semi-conducteur type p et la moitié supérieure pour un type n. La conductance

en déplétion associée à un continuum en énergie d'états d'interface s'exprime par la relation

(III.6) [46] :

$$\frac{G_{it}(\omega)}{\omega} = \frac{qG_{it}}{2} \frac{\ln(1+(\omega\tau)^2)}{\omega\tau} \quad (\text{III.6})$$

Où  $\tau$  est la constante du temps du piège.

# Chapitre IV

---

Résultats et Discussion :  
Couches Déposées

---

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) déposées par la technique de spray ultrasonique ainsi que les hétérojonctions CZTS/CdS et CZTS/ZnS.

Généralement, les propriétés des couches minces varient en fonction des paramètres de dépôt tels que: la température du substrat, le temps de dépôt, les molarités des précurseurs, le type de la solution précurseur. L'influence de chaque paramètre de dépôt sur les différentes propriétés structurales, optiques et électriques des couches et des hétérojonctions sera présentée dans ce chapitre.

## Partie.1:

### *Élaboration et caractérisation des couches minces CZTS*

#### ❖ *Effet de la concentration de cuivre*

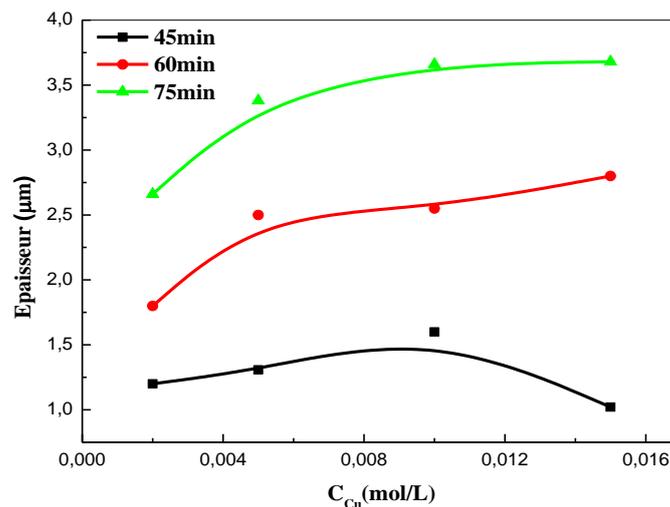
Nous avons étudié l'influence de la variation de la concentration de cuivre dans la solution de départ tout en variant le temps de dépôt : 45 min, 60 min et 75 min pour une température de substrat fixée à 280°C. Cette série englobe 12 échantillons.

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

Sur la Figure IV.1, nous avons rapporté la variation de l'épaisseur en fonction de la concentration du cuivre pour les trois temps de dépôt (45 min, 60 min et 75 min). Comme on peut le voir, l'influence de la concentration de cuivre sur l'épaisseur dépend du temps de dépôt.

D'après ces courbes ; on peut conclure que la vitesse de croissance croît avec la concentration de cuivre. Pour les films déposés à 45 min, la première partie de la courbe (de 0.002 à 0.01 mol/l) indique une vitesse de croissance lente avec une pente presque constante. Par la suite, au-delà de 0.01mol/l, on aperçoit une chute rapide de cette dernière. Cette variation quasi stationnaire de la première partie de la courbe est probablement causée par une couverture uniforme de la surface du substrat par les molécules de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  avec une vitesse latérale (formation d'une couche de type Frank-vander Merwe) [1]. En revanche, la décroissance observée dans la seconde partie est probablement due à une croissance mixte soit, la somme d'une vitesse de croissance perpendiculaire (formation de type Stranski-Krastanov). Généralement, une vitesse de croissance latérale qui est bien plus grande que la première [1]. Par contre, pour les films élaborés à des temps de dépôt de 60 min et 75 min, la variation de

l'épaisseur augmentent rapidement à faible concentration de cuivre jusqu'à la valeur de 0.005Mol/l. Au-delà de cette dernière, l'épaisseur augmente légèrement. Cette croissance est due à l'activation des réactions chimiques sur la surface des espèces qui contribuent à la formation du film qui est plus important à forte concentration de cuivre (une plus grande quantité de matière). On remarque, également, que l'augmentation du temps de dépôt entraîne une croissance de l'épaisseur des films élaborés. On note que les travaux effectués par Moholkar et al [2] et Rajeshmon [3] sur les couches de CZTS préparées par la méthode laser pulsé (PLD) et spray pyrolyse où l'épaisseur des films déposés augmente de 0.522 à 2.902  $\mu\text{m}$  pour un temps de dépôt variant de 5 min à 45 min, et d'autre part, de 0.875 à 1.530  $\mu\text{m}$  avec l'augmentation de la concentration de cuivre de 0.01 à 0.03 mol/l. On note que ces résultats sont similaires aux nôtres. Ces derniers ont conclu que la concentration de cuivre et le temps de dépôt sont des paramètres nécessaires pour l'obtention de films épais.

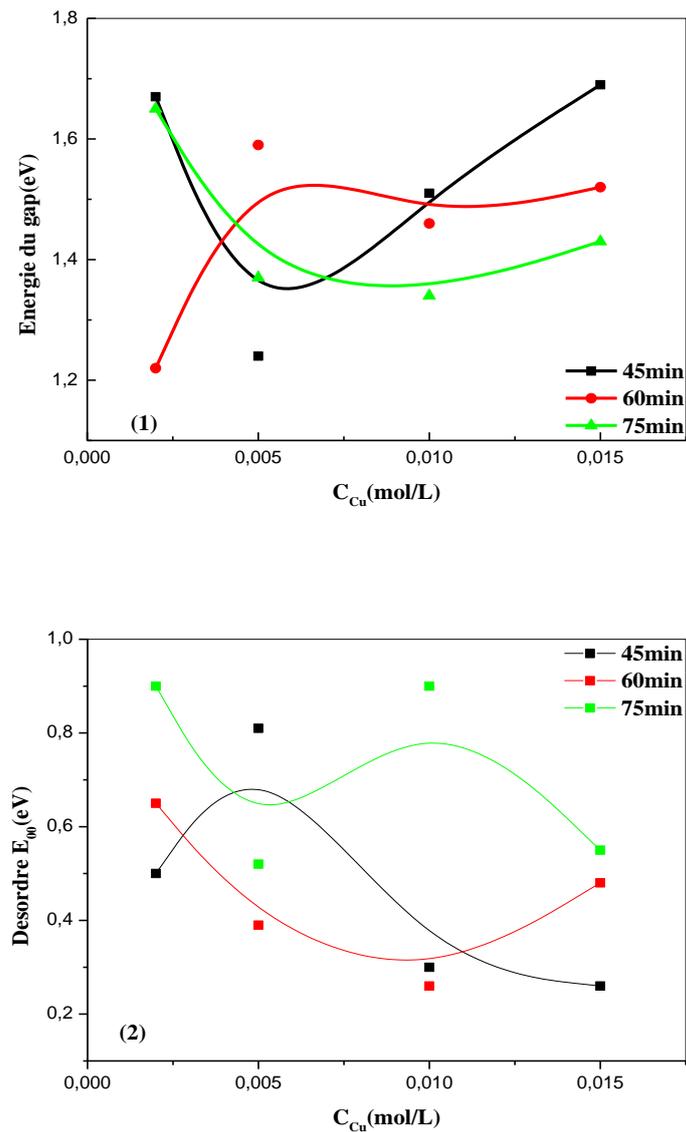


**Figure IV.1:** Influence de la concentration de cuivre sur l'épaisseur des films CZTS pour trois temps de dépôt (45, 60 et 75 min).

#### IV.1.2. Gap optique :

Sur la Figure IV.2, nous avons rapporté la variation du gap optique en fonction de la concentration de cuivre pour les trois temps de dépôt utilisés : 45 min, 60 min et 75 min.

Comme on peut l'observer, le gap optique obtenu varie dans la gamme de 1.2 et 1.69 eV.



**Figure IV.2:** Variation du : (1) : gap et (2) : désordre en fonction de la concentration de cuivre pour différents temps de dépôt.

D'après la littérature [4-6], les résultats trouvés correspondent bien au gap optique du matériau CZTS. Nous notons, également, l'élargissement du gap optique en fonction des paramètres variés, ce qui est probablement dû à la présence de la phase secondaire ZnS, caractérisée par un gap optique élevée de l'ordre de 3.65eV [7]. 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'autres ont trouvé un gap de 1.6eV. Cette diversité dans les valeurs du gap a été attribuée à la différence de la composition atomique de dépôt [8-9]. Ceci est justifiée par le fait que le CZTS est un composé quaternaire ce qui favorise la

formation des phases secondaires binaires et ternaires (telles que :ZnS,  $\text{Cu}_x\text{S}$ ,  $\text{SnS}_2$ , CTS, etc.). Ces résultats sont en accord avec le résultat de DRX des films qui a confirmé la présence de ces différentes phases dans nos films.

Pour les couches de CZTS déposées à 75min, on remarque que le gap optique diminue avec l'augmentation de la molarité jusqu'à 0.01mol/l, au delà de laquelle il augmente. Cependant, le désordre varie de manière inverse. Ceci suggère que le désordre dans le réseau des films est l'un des paramètres qui contrôle la variation du gap optique. L'élargissement du gap est dû à la réduction du désordre dans les films comme on peut le voir sur la Figure IV.2(2) [10]

Si on compare la variation du gap optique avec la variation de la taille des cristallites (Figure IV.6), on constate qu'elles sont inverses. Et comme il a été déjà mentionné précédemment (dans la partie de la variation de la taille des cristallites), nous avons un régime de confinement quantique, ce qui modifie les propriétés électroniques de nos couches. Il se manifeste par l'apparition de niveaux d'énergie discrets et l'élargissement du gap optique.

Par contre, pour un temps de dépôt égal à 45 min, on observe une augmentation du gap avec la concentration de cuivre. Cette augmentation peut être le résultat de la formation de la phase secondaire de ZnS. En effet, comme il a été rapporté par Schorr et al [11], l'incorporation de ZnS (qui a un gap optique assez large de 3.65 eV) dans la matrice  $\text{CuInS}_2$  conduit à l'élargissement du gap de CZTS. Torodov et al [12], ont déposé des films CZTS par la technique de sol gel, ils ont rapporté que le gap optique des films varie de 1.33 à 1.86 eV quand les films deviennent riche en Zn et pauvre en Cu, ce qui est en parfait accord avec les résultats que nous avons obtenu.

### IV.1.3. Caractérisation structurale :

#### IV.1.3.1. Diffraction des rayons X :

La diffraction de rayons X est une source d'informations sur la nature et la cristallinité des phases présentes dans l'échantillon. Dans la Figure IV.3 (a), les spectres de diffraction des rayons X des films CZTS sont en fonction des différentes concentrations de cuivre ( $C_{\text{Cu}}$ ). Pour un temps de dépôt de 45 minutes, le spectre présente une bosse entre les angles  $5^\circ$  et  $23^\circ$  provenant probablement d'une phase amorphe. Une forte orientation préférentielle, proche de l'angle  $2\theta=28.5^\circ$ , indique que l'on est en présence de la raie (112) typique du  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS).

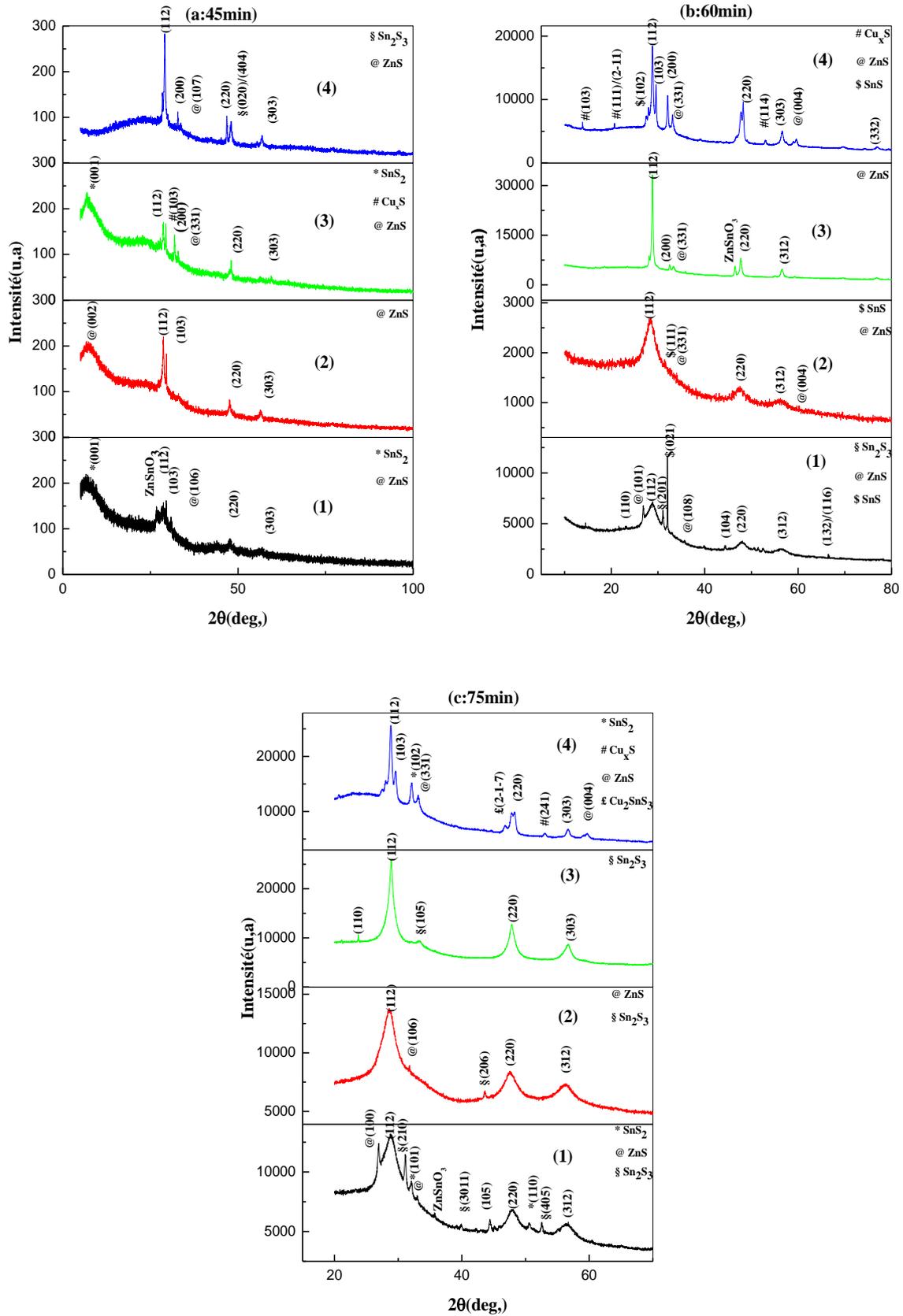


Figure IV.3 : Spectres de diffraction des rayons X des couches CZTS élaborées à différents temps de dépôt (a, b, c) en fonction de la concentration de cuivre : (1) : 0.002M, (2) : 0.005M, (3) : 0.010M et (4) : 0.015M.

On observe également l'apparition des pics principaux (103),(200), (220), (303) et (312) relatifs au matériau CZTS, situés aux angles 29.41, 32.98, 47.31°, 56.24° et 59,79°. Ces pics, assignés à la phase k esterite, ont été identifiés en se référant aux fichiers standards JCPD (26-0575). Par ailleurs, l'augmentation du temps de dépôt est accompagn e par une augmentation des phases relatives à CZTS, surtout pour celle de l'intensité du pic de diffraction (112) ce qui est, probablement, dû à l'augmentation de l'épaisseur [13]. On note aussi l'émergence de nouveaux pics de CZTS qui indique que les couches sont polycristallines. Ces pics sont orientés suivant les plans (104), (105), (110), (132)/(116), (332) et sont formés à des temps de dépôt élevés (60min et 75min), comme le montrent les figures IV.3 (b) et (c). Les phases secondaires, y compris  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_x\text{S}$ ,  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  et  $\text{ZnS}$  qui se forment lors de la croissance des couches minces CZTS. Ces phases secondaires sont la cause de la dégradation des performances des cellules solaires CZTS. Il est important d'éviter la formation de ces phases dans les films minces CZTS, qui peuvent être obtenues en utilisant des concentrations convenablement contr l es de précurseur des solutions de départ.

Avec l'accroissement de la concentration de cuivre, on observe une réduction de certaines phases secondaires ( $\text{Cu}_x\text{S}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ ) et une disparition d'autres phases ( $\text{ZnSnO}_3$ ), suggérant que les films CZTS s'approchent de la stœchiométrie. On note que le spectre DRX des films déposés à 60 et 75min, pour une concentration de cuivre de 0.010M, ont une seule phase dominante CZTS avec la présence des très faibles pics correspondant à  $\text{ZnS}$  et  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ . Il est également important de noter que des phases supplémentaires d'oxydes (impureté  $\text{ZnSnO}_3$ ) ont été identifi es dans les spectres de diffraction des rayons X des films, ce qui est dû à l'utilisation de la technique spray dont le processus de dépôt s'effectue à l'air libre. Les pics (103), (111)/(2-11) et (241) correspondent à la phase secondaire  $\text{Cu}_x\text{S}$ , qui ont été observés dans les spectres de diffraction des rayons X dans les films riche en cuivre. La croissance de  $\text{Cu}_x\text{S}$  dans ces films est en accord avec le diagramme de phase obtenu par Oleksyuk et al. [14]. Celle ci peut aider à l'accroissement des grains de CZTS [15]. D'autre part, Schurr et al ont montré que la présence de  $\text{SnS}_x$  induit la cristallisation de CZTS. Ils ont indiqué que la présence de cette phase secondaire au cours de la cristallisation de CZTS améliore la taille des grains du film [16].

Dans la Figure IV.3, on observe que l'intensité du pic de diffraction correspondant au plan (112), relatif à la formation du composé quaternaire CZTS, devient plus intense avec l'augmentation du temps de dépôt. Ce fait indique que la nature cristalline des films minces CZTS est am lior e avec l'augmentation du temps de dépôt. On observe que les spectres indiquent également une très faible présence d'impuretés des phases secondaires. En ce qui

concerne l'effet de la concentration de cuivre, 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. Les résultats obtenus par Tsuyoshi et al [17] montrent que l'énergie de formation des composés binaires est plus faible que celle des composés ternaires. L'énergie de formation du CZTS est la plus importante étant donné que c'est un composé quaternaire, comme il est montré sur le Tableau IV.1. Il faut rappeler qu'une faible valeur de l'enthalpie de formation est synonyme d'une réaction spontanée.

Phase	Enthalpie de formation $\Delta H_f$ (eV)
<b>Cu<sub>2</sub>S</b>	-0.81
<b>CuS</b>	-0.51
<b>ZnS</b>	-1.90
<b>SnS</b>	-1.05
<b>SnS<sub>2</sub></b>	-1.33
<b>Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b>	-2.42
<b>Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub></b>	-2.58
<b>Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub></b>	-4.59

**Tableau IV.1:** Enthalpie de formation  $\Delta H_f$  (eV) de CZTS et des composés secondaires (Cu<sub>2</sub>S, CuS, ZnS, SnS, SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>) [18].

La phase CZTS n'est stable thermodynamiquement que dans un très petit domaine. La zone rouge, sur la Figure IV.4, correspond au domaine pour lequel les potentiels chimiques des éléments constituant le CZTS permettent l'obtention de la phase pure. Ainsi, tout éloignement de cette zone risque d'entraîner la formation de composés binaires et/ou ternaires. Par exemple, un excès de zinc risque de mener à la formation de CZTS ainsi que de ZnS.

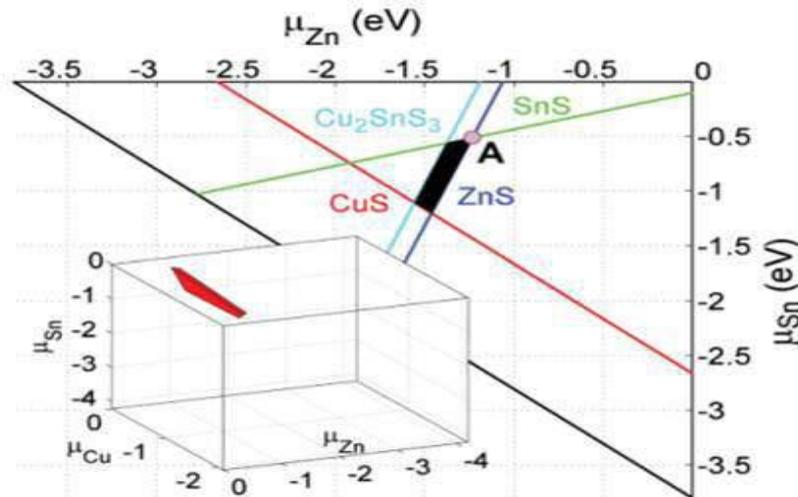


Figure IV.4 : Domaine de stabilité de la phase CZTS [19].

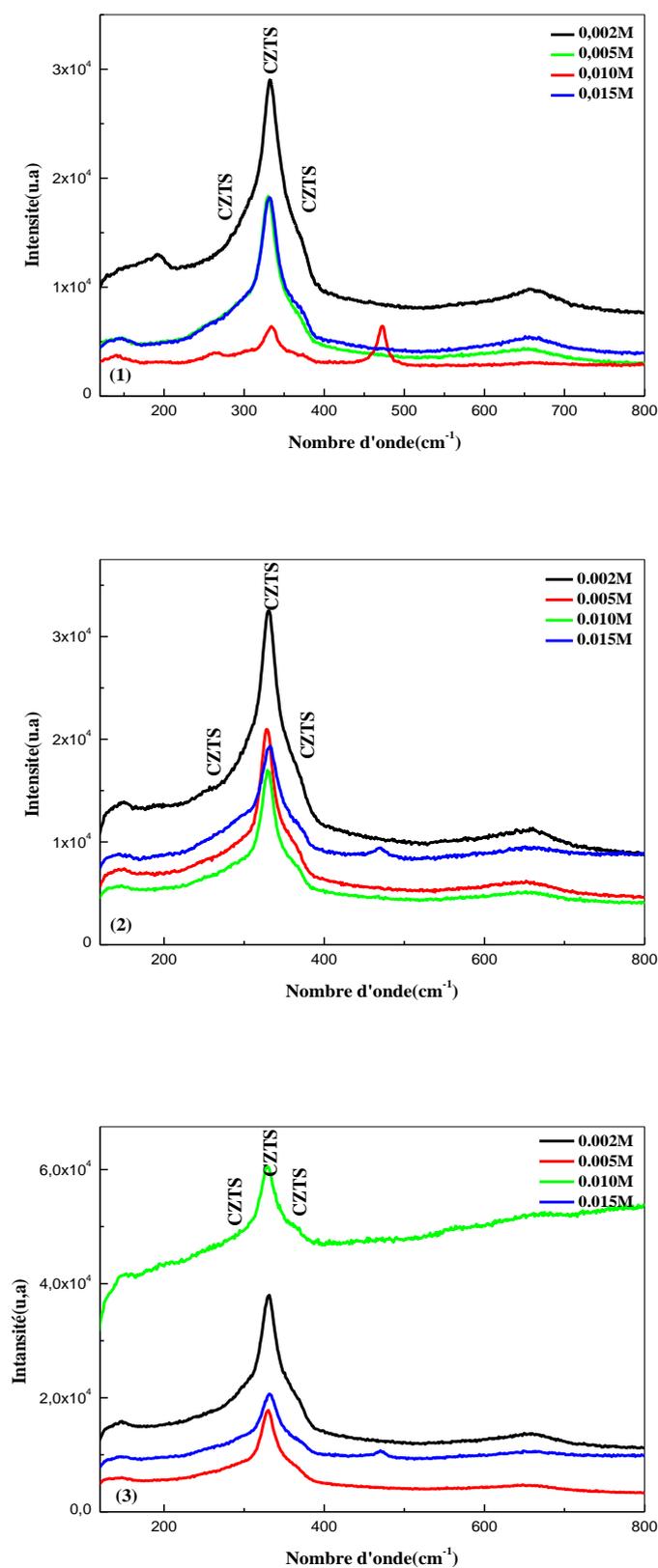
#### IV.1.3.2. Spectroscopie Raman :

Dans le cas des kèsterites, la caractérisation DRX n'est pas suffisante pour distinguer la phase  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  de celles du  $\text{ZnS}$  ou du  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ .

C'est la cause pour laquelle cette analyse doit, impérativement, être couplée à des mesures par spectroscopie Raman. Les spectres Raman sont représentés sur la figure IV.5.

L'analyse Raman confirme la présence de la phase CZTS dans tous les échantillons, notamment par la présence du pic correspondant au mode A1 de CZTS à  $335\text{ cm}^{-1}$  [20]. On observe la présence de la phase de  $\text{ZnS}$  à  $700\text{ cm}^{-1}$  et la phase  $\text{SnS}$  à  $190\text{ cm}^{-1}$  dans tous les échantillons. La phase  $\text{Cu}_x\text{S}$  apparaît à  $475\text{ cm}^{-1}$  dans les échantillons synthétisés à 0.010M et 0.015M. Ce dernier pic est rapporté dans plusieurs travaux, le cas des films CZTS préparés par pulvérisation pyrolyse [21], ainsi que pour d'autres méthodes [22-25].

Les phases  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  et  $\text{SnS}_2$  qui sont présentes, en diffraction des rayons X situés aux angles  $31^\circ$  et  $32^\circ$  peuvent être masquées par le CZTS. La spectroscopie Raman confirme également, la dominance de la phase de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , avec la présence des phases secondaires ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  et  $\text{Cu}_x\text{S}$ ), comme le suggère les analyses obtenues par DRX,



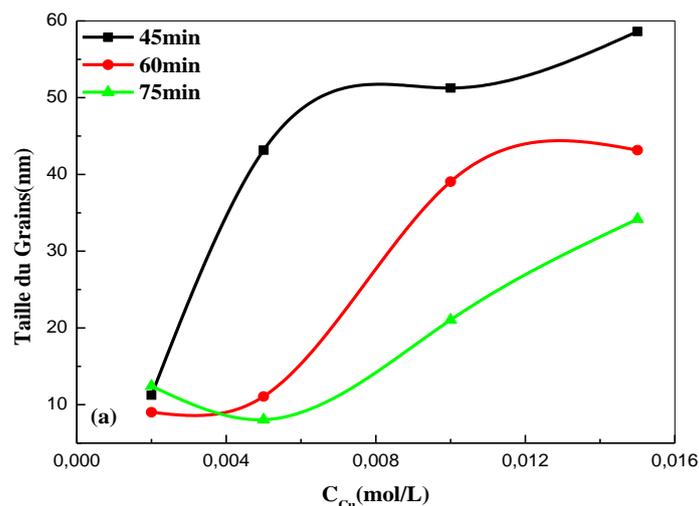
**Figure IV.5 :** Spectres Raman des couches CZTS en fonction de la concentration de cuivre pour différents temps de dépôt: (1) : 45min, (2) :60min et (3) :75min.

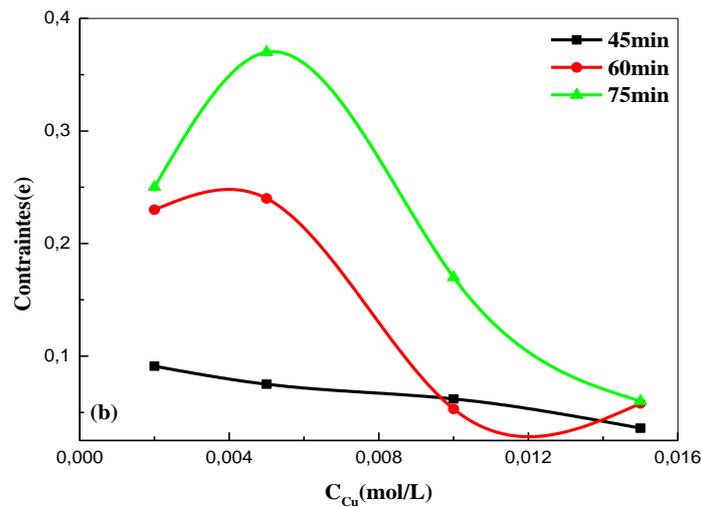
### IV.1.3.3. Taille des cristallites et déformation :

L'analyse des largeurs des raies en appliquant la relation de Laue-Scherrer (Chapitre III) a permis d'évaluer la taille moyenne des cristallites. Les tailles déduites de la largeur de la raie (112) sont présentées dans la Figure IV.6.

La Figure IV.6, montre que la taille moyenne des cristallites augmente avec la concentration de cuivre de 0.002 à 0.015M, et ce, quelque soit le temps de dépôt. Cette augmentation est une traduction de l'amélioration de la structure cristalline des films. Ce comportement est prévisible car, il est généralement admis que l'augmentation de la concentration de cuivre est toujours accompagnée par une augmentation de la taille des cristallites.

Durant la croissance des films avec une concentration élevée de cuivre, les espèces en croissance sont en plus grande quantité, en raison de l'augmentation de la teneur en cuivre dans les films minces CZTS [26,27], ce qui leurs procure la possibilité de former des agglomérations ou des cristallites de grandes tailles. Le rendement de conversion des films CZTS dans une cellule solaire est fortement associé à la taille des grains, car une couche absorbante avec une grande taille de grain maximise la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et le potentiel inhérent d'une cellule solaire polycristalline [28,29]. On constate également que les contraintes dans les films sont réduites avec l'augmentation de la concentration de cuivre.





**Figure IV.6 :** Variation de: (a) La taille des cristallites, (b) Contraintes, en fonction de la concentration de cuivre et du temps de dépôt.

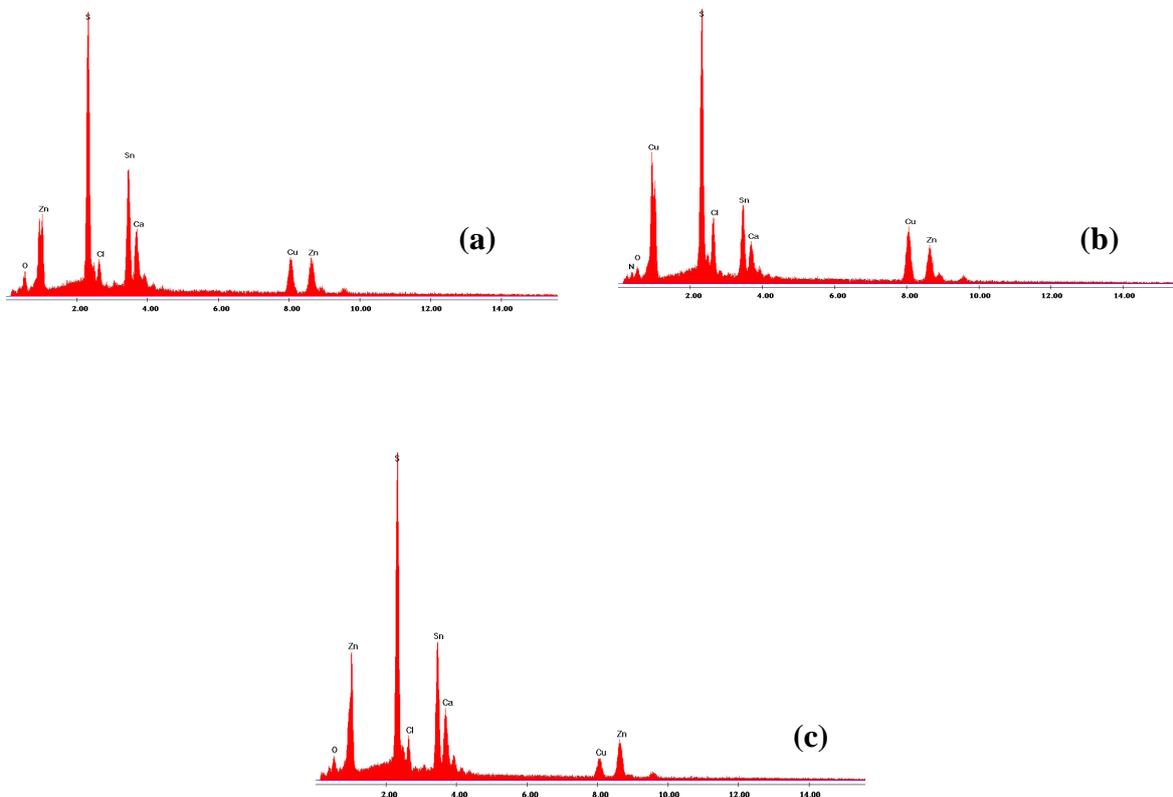
## IV.1.4. Composition et morphologie

### IV.1.4.1. La composition des films :

La cristallinité, la morphologie, les propriétés électriques et optiques des couches minces CZTS montrent une forte dépendance de la stœchiométrie de Cu, Zn, Sn et S dans les films minces de CZTS [30-34]. Les couches minces CZTS riches en cuivre peuvent faciliter la formation du groupe de défauts comme  $Cu_{Zn} + Sn_{Zn}$ ,  $2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}$  qui font apparaître des niveaux profonds donneurs dans la bande interdite de CZTS, tandis que le dernier réduit de manière significative l'espace de bande de CZTS [32]. Cependant, un fort rapport Zn/Sn soit une teneur élevée du Zn est nécessaire pour former les accepteurs  $Zn_{Sn}$  et réduire les donneurs  $Sn_{Zn}$  pour augmenter la conductivité des films minces CZTS [35]. Cependant, la teneur atomique élevée du Zn, traduite par un faible rapport Cu/Zn, Ces défauts pouvant se générer dans le semiconducteur avec des concentrations arbitraires, ces concentrations non uniformes vont créer une inhomogénéité dans l'échantillon qui peut provoquer une conductivité de type p/n [34]. Pour éviter la présence des défauts et augmenter la conductivité de type p des films CZTS, le rapport atomique Cu/(Zn+Sn) doit être inférieur à 1, le rapport Zn/Sn supérieur à 1 et le rapport Cu/Zn ne doit pas être trop faible.

Afin de confirmer la composition de nos films, nous avons eu recours à l'analyse par EDX à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé de cette analyse. Sur la Figure IV.7 (a-c), nous avons rapporté des spectres typiques d'EDX des films CZTS déposés par spray

ultrasonique à différentes concentrations de cuivre pour un temps de dépôt égal à 60min. Tous les spectres EDX des couches élaborées à différentes concentrations montrent la présence de quatre éléments Cu, Zn, Sn et le S constituant le film de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  avec des intensités différentes.



**Figure IV.7 :** Spectres EDX des couches minces de CZTS préparées par spray pour un temps de dépôt de 60 min et différentes concentrations de cuivre : (a) 0.005M, (b) 0.010M et (c) 0.015M.

On remarque, également, la présence d'autres éléments dans le spectre comme Ca, Cl, O et N. Ces éléments proviennent, d'une part, du substrat en verre et d'autre part, des précurseurs  $\text{CuCl}_2$  et  $\text{SnCl}_2$  indiquant qu'ils ne sont pas totalement consommés. Cependant, la présence de l'oxygène et du carbone proviennent, probablement, de l'eau distillée ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et de la thiourée ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) utilisées dans la solution du dépôt.

Les rapports de composition de  $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ ,  $\text{Zn}/\text{Sn}$  et  $\text{S}/\text{métal}$  examinés par EDX sont présentés dans le Tableau IV.2. Théoriquement, la composition stœchiométrique attendue de CZTS (en termes de at%) est  $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Sn} : \text{S}$  égal à 25,00 : 12,50 : 12,50 : 50,00 at%. On observe qu'il existe un grand écart par rapport à la stœchiométrie pour les couches préparées à concentrations de cuivre égales à 0.005 et 0.015M et la teneur du Zn est plus élevée que celle

du Cu, presque dans un rapport de 2. La forte teneur en Zn par rapport au Cu explique l'apparition des phases parasites ZnS et ZnSnO<sub>3</sub> et la richesse en chalcogènes (Sn et S) expliquant ainsi la formation de SnS, SnS<sub>2</sub> et Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Les couches CZTS préparées en utilisant la concentration de cuivre 0.010M est très proche de la stœchiométrie. La composition chimique est un paramètre clé puisqu'il influe directement sur le rendement de conversion photovoltaïque de la cellule réalisée à partir de ces films. D'après la littérature [36], les compositions menant aux meilleurs rendements sont déficitaires en cuivre et sur-stœchiométriques en zinc ( $Cu/(Zn+Sn)=0.8-0.9$  et  $Zn/Sn=1.2-1.4$ ) selon l'état de l'art.

	Cu at%	Znat%	Sn at%	S at%	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	Cu/Zn	S/métal
<b>0.005</b>	<b>16.51</b>	<b>19.73</b>	<b>16.55</b>	<b>41.96</b>	<b>0.45</b>	<b>1.19</b>	<b>0.83</b>	<b>0.79</b>
<b>0.010</b>	<b>23.29</b>	<b>18.09</b>	<b>12.93</b>	<b>43.354</b>	<b>0.75</b>	<b>1.39</b>	<b>1.28</b>	<b>0.80</b>
<b>0.015</b>	<b>08.97</b>	<b>20.55</b>	<b>17.58</b>	<b>6.82</b>	<b>0.23</b>	<b>1.16</b>	<b>0.43</b>	<b>0.99</b>

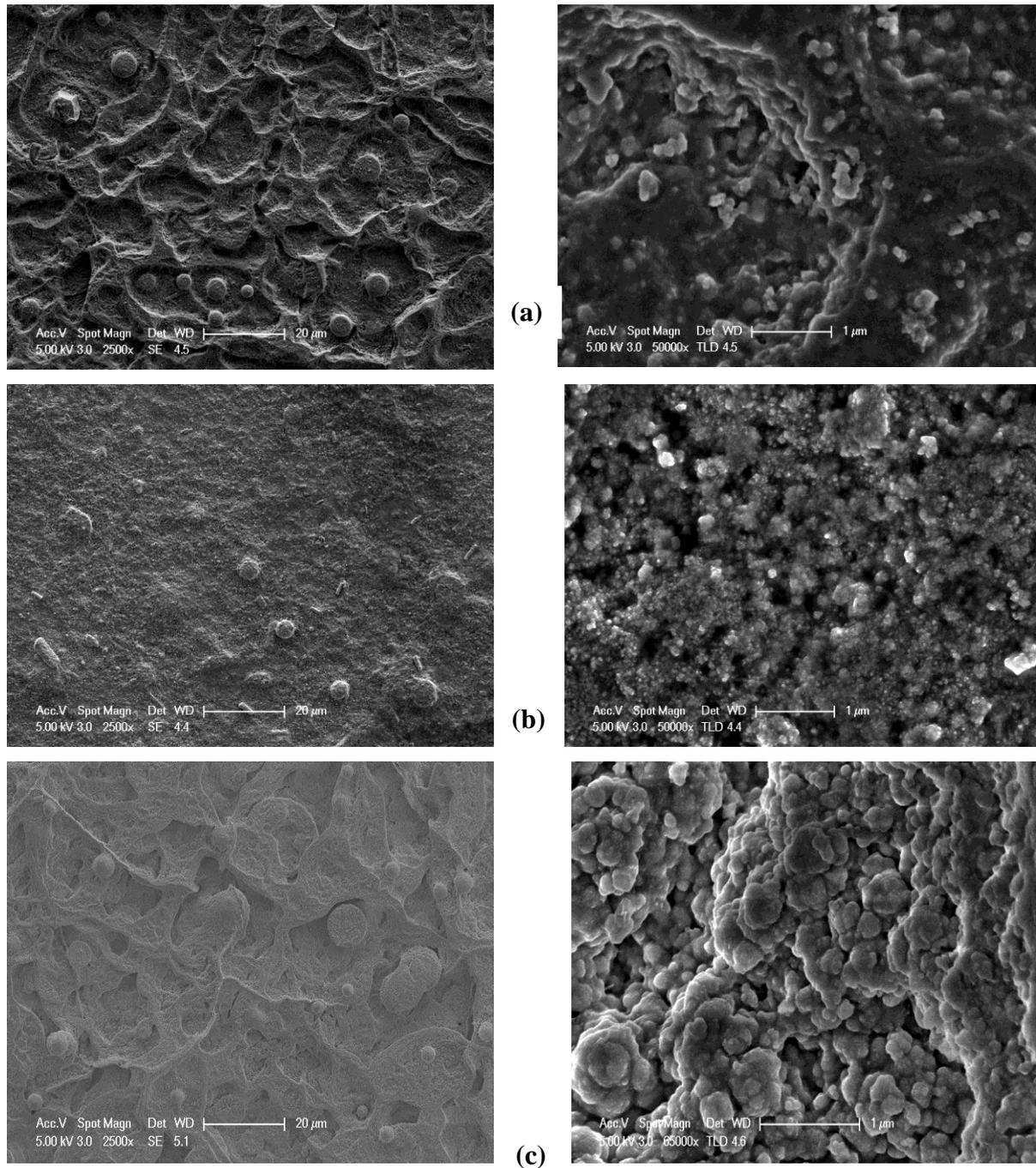
**Tableau IV.2** :Tableau quantitatif du rapport Cu/(Zn+Sn), Zn/Sn, Cu/Zn et S/métal pour les couches de CZTS déposées à 60 min avec la méthode EDX.

#### IV.1.4.2. Morphologie des films

La morphologie des films (CZTS) a été principalement analysée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). L'imagerie MEB permet d'étudier la morphologie de la surface des matériaux étudiés. La Figure IV.8 montre une image MEB d'une couche CZTS déposée sur verre. D'après ces images, il est évident que l'augmentation de la concentration de cuivre conduit à une amélioration de la morphologie et de la taille des grains.

L'augmentation de la taille des grains est clairement visible lorsque la concentration en cuivre augmente de 0,005 M à 0,015 M. Cette augmentation est due au phénomène d'agglomération des grains et améliorerait les performances des films minces polycristallins CZTS avec diminution des joints de grains qui augmente la longueur de diffusion efficace des porteurs minoritaires [37-39]. Kishore et al[40] ont déposé des films minces CZTS en faisant varier la concentration de Cu de 0.007-0.01M à une température de substrat de 370°C à l'aide de SPT (Stationary Plasma Thruster). Chalapathi et al. [41] ont observé une meilleure taille de grains après recuit des films CZTS évaporés thermiquement à 580 °C dans une atmosphère de soufre. Ils ont observé une surface homogène avec quelques cavités, ils ont associé cela à la faible pression de vapeur du soufre. Ces pores formés sur la couche absorbante dans les cellules solaires conduisent à une faible efficacité de conversion parce que les porteurs

générés y seront perdus par recombinaison. Nos films ont une morphologie uniforme et compacte avec des pores en raison de l'excédent de soufre incorporé pendant la déposition.



**Figure IV.8 :** Image MEB de films CZTS déposés à 60 min et à différentes concentrations de cuivre : (a) : 0.005M, (b) : 0.010M et (c) : 0.015M.

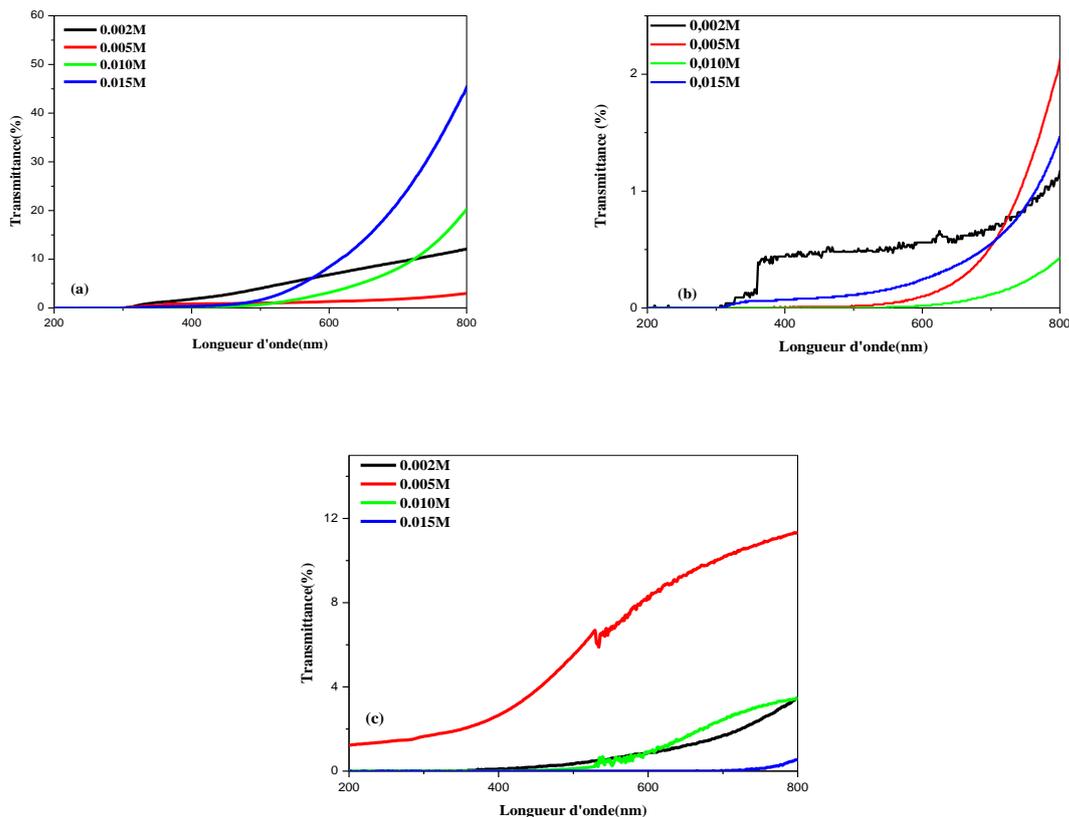
### IV.1.5. Propriétés optiques

#### IV.1.5.1. Transmittance

Les Figures IV.9 (a, b et c) représentent la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés à différentes concentrations de cuivre et de temps de dépôt.

Les spectres de la transmittance dans le domaine du visible montrent une transmission moyenne très faible de la lumière ( $T < 1\%$ ) pour un temps de dépôt égal à 60 min (Figure IV.9 (b)) et qui sont légèrement plus transparents que ceux préparés à 45 et 75 min qui affichent des transmissions (Figure IV.19 a, c) de l'ordre de 10% et 4% respectivement. Ceci prouve le caractère absorbant de la couche CZTS indépendamment de la concentration de cuivre dans le matériau.

Par ailleurs, on note que la transmittance de la couche élaborée avec la plus faible concentration de Cu (0.002 M, 0.005 M) est légèrement supérieure à celle des autres, ceci peut être dû à la différence des épaisseurs.

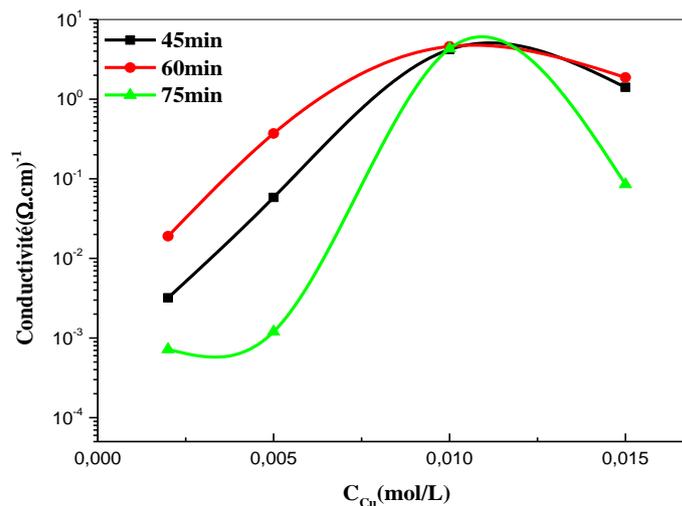


**Figure IV.9:** Spectres de transmittance des films CZTS préparés à différentes concentrations de cuivre en fonction de la longueur d'onde : (a)  $t_d = 45$  min, (b)  $t_d = 60$  min et (c)  $t_d = 75$  min.

#### IV.1.6. Propriétés électriques :

La conductivité électrique est extrêmement sensible à la présence en excès d'un ou de plusieurs éléments, et à la multiplicité des phases présentes. On peut alors admettre de façon générale que toute perturbation de la périodicité du réseau cristallin conduira à limiter la mobilité des porteurs et de ce fait à modifier de façon notable la conductivité. La présence des phases supplémentaires et la variation du nombre des défauts ainsi que la présence d'éléments en position interstitielle sont donc autant de phénomènes influents sur la conductivité.

L'évolution de la conductivité électrique des films élaborés en fonction de la concentration du cuivre pour les trois temps de dépôt est représentée sur la Figure IV.10. La variation de la conductivité électrique avec la concentration de cuivre a une forme d'une cloche, elle augmente avec la concentration de cuivre, passe par un maximum à  $C_{Cu}=0.010M$ , puis diminue.



**Figure IV.10 :** Variation de la conductivité électrique à l'obscurité en fonction de la concentration de cuivre pour les trois temps de dépôt.

La conductivité est reliée directement à la concentration des porteurs de charges. On remarque que la conductivité des films préparés avec une faible concentration en cuivre est plus faible de quatre décades que celle des films préparés avec une concentration élevée de Cu. Cette différence est due à la forte concentration des porteurs mesurée dans ces derniers films. D'autre part, il faut rappeler que les défauts  $Cu_{Zn}$  sont responsables de l'appariation des porteurs libres dans le CZTS. Par conséquent, la condition de forte concentration de Cu

favorise la formation de ses défauts. D'autre part, les propriétés électriques des films peuvent être attribuées à la taille du grain. Des gros grains dans le matériau sont accompagnés par la réduction des joints de grains et par conséquent la réduction de la recombinaison des porteurs de charge.

❖ *Effets de la température et du dopage de CZTS par des nanoparticules d'or*

Dans cette deuxième partie, nous avons étudié l'effet du dopage par des nanoparticules d'or sur les propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces CZTS. Les films étudiés ont été préparés en variant la température du substrat de 240 à 400°C avec un temps de dépôt fixe égal à 60 min.

**IV.1.1. Vitesse de croissance :**

L'épaisseur a été mesurée par profilométrie. Les valeurs sont reportées dans le Tableau IV.3. Comme on peut le voir, l'épaisseur des films augmente jusqu'à 320°C ensuite diminue avec l'augmentation de la température du substrat. Les couches dopées aux nanoparticules d'or sont plus épaisses par rapport aux couches CZTS non dopées. Ceci est probablement lié à la grande taille des nanoparticules incorporées dans les films comparativement aux tailles des atomes Cu, Zn, Sn et de S. L'augmentation de la température favorise l'augmentation de la vitesse de croissance des films en activant les réactions chimiques qui les forment. D'autre part, les nanoparticules d'or peuvent jouer le rôle de nouveaux centres de nucléation durant la croissance des films ce qui se traduit par l'augmentation de la vitesse de croissance. La décroissance de l'épaisseur peut avoir comme origine de la densification du film suite à l'augmentation de la température. Ce qui est justifié par l'analyse DRX qui confirme l'amélioration de la structure cristalline des films.

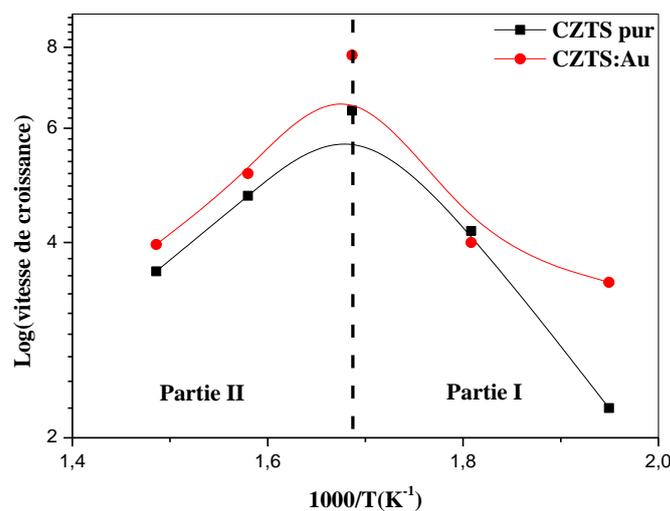
Température (°C)	Epaisseur (CZTS) (µm)	Epaisseur (CZTS :Au)(µm)
240	0,8	1,25
280	1,5	1,44
320	2,3	2,8
360	1,7	1,84
400	1,3	1,43

**Tableau IV.3:** Épaisseurs des dépôts de CZTS purs et dopés par des nanoparticules d'or en fonction de la température de dépôt.

Dans les procédés CVD, la température est de loin le paramètre le plus important. En effet, la nature cristalline de la couche mince sera affectée par la valeur de la température maintenue au niveau du substrat sur laquelle elle se dépose. Traditionnellement :

- Les couches amorphes sont obtenues à faibles températures, avec des vitesses de dépôt importantes.
- Les couches monocristallines sont généralement obtenues à hautes températures, avec de faibles vitesses de dépôt. Il est aussi nécessaire d'utiliser un substrat possédant une maille cristalline adaptée pour la croissance des monocristaux.
- Les couches poly-cristallines sont quant à elles obtenues pour des températures intermédiaires, avec une vitesse de dépôt intermédiaire.

Le graphique de la Figure IV.11, donne l'évolution du logarithme de la vitesse de dépôt en fonction de l'inverse de la température. L'allure de la courbe est typique des réactions de CVD. La Partie 1 (partie droite de la courbe) est une courbe croissante traduisant un régime limité par la réaction de surface. En augmentant la température, la vitesse de dépôt est limitée par le transfert de masse, nous sommes dans un régime de diffusion. A partir de 320°C, partie 2, *i.e.* à hautes températures, la réaction est homogène se déroulant dans la phase gazeuse. L'effet thermophorétique devient aussi prépondérant et repousse le précurseur dit « froid ». Il en résulte une diminution de la vitesse de croissance.



**Figure IV.11** : Logarithme de la vitesse de croissance en fonction de l'inverse de la température pour le dépôt CZTS pur et CZTS:Au par Spray pyrolyse.

Selon la loi d'Arrhenius, nous pouvons estimer l'énergie d'activation, courbe en pointillé (max) sur la Figure IV.11. L'énergie d'activation des films minces CZTS et CZTS: Au est calculée à partir de cette formule:

$$V = Ae^{-E_a/RT} \quad (IV.1)$$

où :  $V$  : la vitesse de croissance ( $\text{\AA}/s$ )

$A$  : une constante

$E_a$ : l'énergie d'activation (J/mol)

$R$  : constante des gaz parfaits ( $8.31451 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

$T$  : la température (K).

Cette énergie d'activation nous donne juste un ordre de grandeur car sa valeur est calculée avec deux points seulement, l'incertitude est donc très grande. Dans la gamme de variation de la température de 240 à 320 °C, l'énergie d'activation est de l'ordre de 0.16 eV. Cependant, à haute température de substrat, supérieure à 320°C, l'énergie d'activation est de 0.28 eV et 0.18 eV pour les couches CZTS pur et CZTS :Au respectivement.

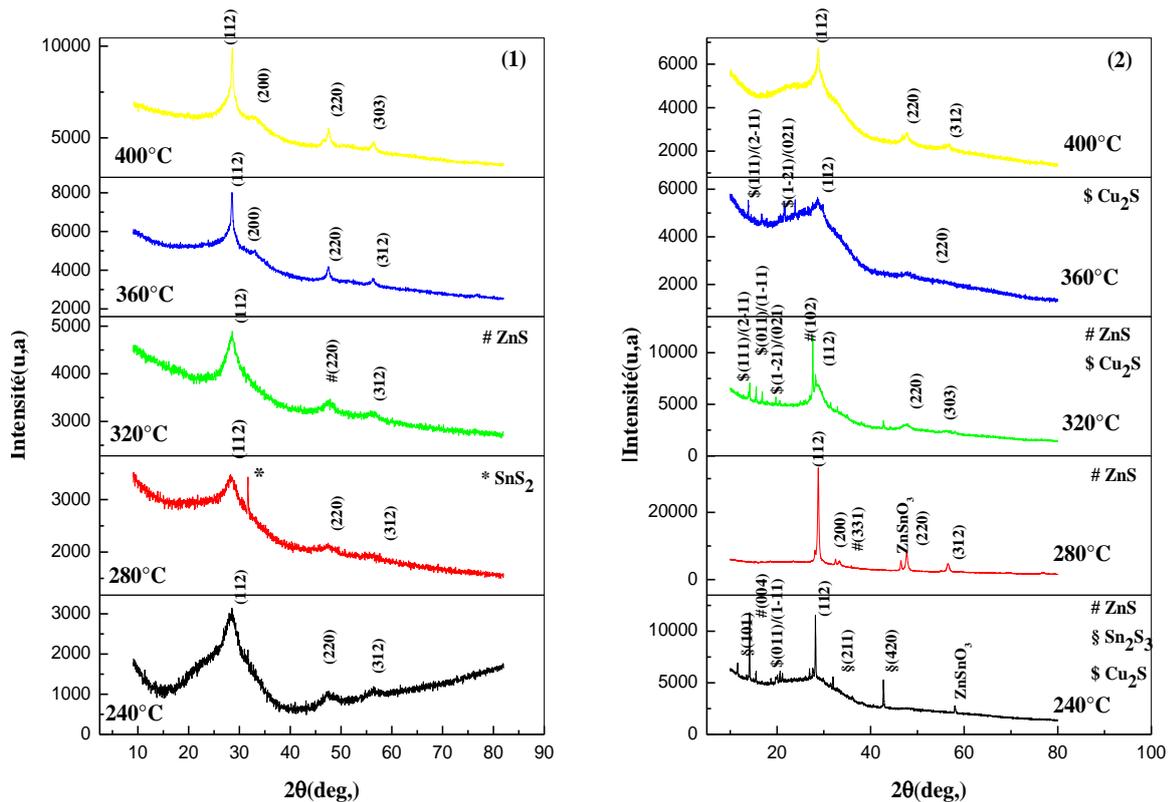
Les valeurs des énergies d'activation associées au domaine des basses températures sont relativement différentes de celles des hautes températures ce qui nous permet de constater que le mécanisme de croissance des films est gouverné par deux mécanismes distincts selon le domaine de température. La température de transition entre ces deux régions ou processus réactionnels de formation du film CZTS est sensiblement égale à 320 °C.

## IV.1.2. Caractérisation structurale :

### IV.1.2.1. Diffraction des rayons X :

La caractérisation structurale à été basée sur la diffraction des rayons X. Les spectres de diffraction par rayons X des films CZTS pur et CZTS: Au obtenus avec différentes températures de substrat dont représentés sur la Figure IV.12.

Tout d'abord, la confrontation des données aux références du fichier JCPDS (fiche N° 26-0575) a permis de confirmer la structure k esterite (rutile tétragonale) de nos dépôts. Les diagrammes de la Figure IV.12 (1,2) sont ceux des dépôts de CZTS avec nanoparticules d'or et CZTS pur à différentes températures du substrat. Pour les couches CZTS: Au, plusieurs pics sont présents avec une orientation préférentielle selon (112) car la quantité introduite des nanoparticules d'or reste très faible, les défauts de structure occasionnés seront faibles et la maille restera pratiquement inchang e. D'autre part, on observe avec la croissance de la température du substrat l'émergence de quelques phases secondaires telles que ZnS et SnS<sub>2</sub>, ce dernier diffracte



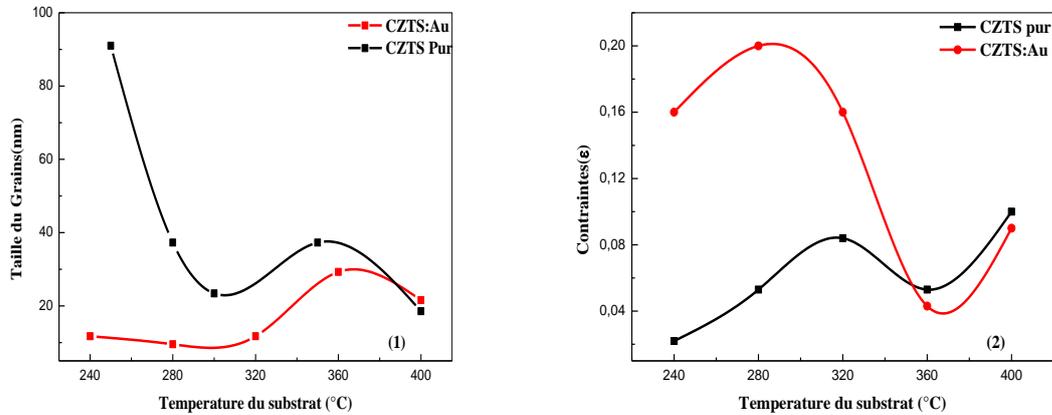
**Figure IV.12 :** Spectres de diffraction aux rayons X des couches minces de CZTS préparées à différentes températures : (1) CZTS :Au, (2): CZTS pur.

avec une intensité relativement grande. Nous remarquons, en outre, l'absence de pics représentatifs de la phase Au dans les films dopés. Cela montre probablement que les nanoparticules Au sont uniformément dispersées au sein du réseau des films CZTS et ne forment pas d'amas pouvant diffracter.

Sur la Figure IV.12 (2), nous avons présenté les spectres de diffraction des rayons X des films CZTS en fonction des différentes températures du substrat. Les spectres de diffraction montrent que tous les films contiennent le pic correspondant au plan (112) qui représente la structure kèsterite du CZTS. Par ailleurs, on note la présence de plusieurs phases secondaires. Nous notons, d'autre part, l'émergence de nouveaux pics de CZTS d'orientations (200), (220), (312) et (303) avec l'augmentation de la température. En revanche, les films préparés avec des nanoparticules d'or réduisent la formation des phases secondaires car ils présentent un seul pic intense de diffraction d'orientation préférentielle suivant le plan (112), assigné à la phase CZTS kèsterite. Ceci indique une meilleure cristallisation des films CZTS :Au avec l'augmentation de la température du substrat.

#### IV.1.2.2. Taille des cristallites et déformation :

La taille de grain est déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (112). Les résultats sont présentés sur la Figure IV.13.



**Figure IV.13** : Variation de: (1) La taille des cristallites, (2) Contraintes, en fonction de la température du substrat.

On observe que, pour les couches CZTS :Au, la taille des grains augmente avec la température du substrat variant entre 280 et 360°C. En effet, l'augmentation de la température du substrat ou du traitement thermique sont toujours accompagnés par l'augmentation de la taille des grains quelque soit la technique d'élaboration utilisée. On observe aussi que la taille des grains des films CZTS :Au est petite, de l'ordre du rayon d'un exciton dans un matériau massif (rayon de l'exciton de Bohr soit moins de 20 nm), donc un régime de confinement faible [42]. Mais cette faible taille à aussi plusieurs avantages, car elle permet par exemple [43]:

- d'augmenter les surfaces d'échange et la réactivité, ce qui offre de nombreux avantages en termes de renforcement et d'efficacité.
- de leur conférer des propriétés optiques spécifiques en élargissant le gap optique des films car cette très faible taille est inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible (380-780 nm).

La réduction de la taille des grains dans les couches CZTS pur est probablement due à l'apparition d'autres phases.

### IV.1.3. Composition et morphologie

Des analyses complémentaires ont été effectuées pour confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Pour cela, des analyses par microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées dans le but d'étudier la morphologie et la microstructure des échantillons et de déterminer les phases présentes.

#### IV.1.3.1. La composition des films :

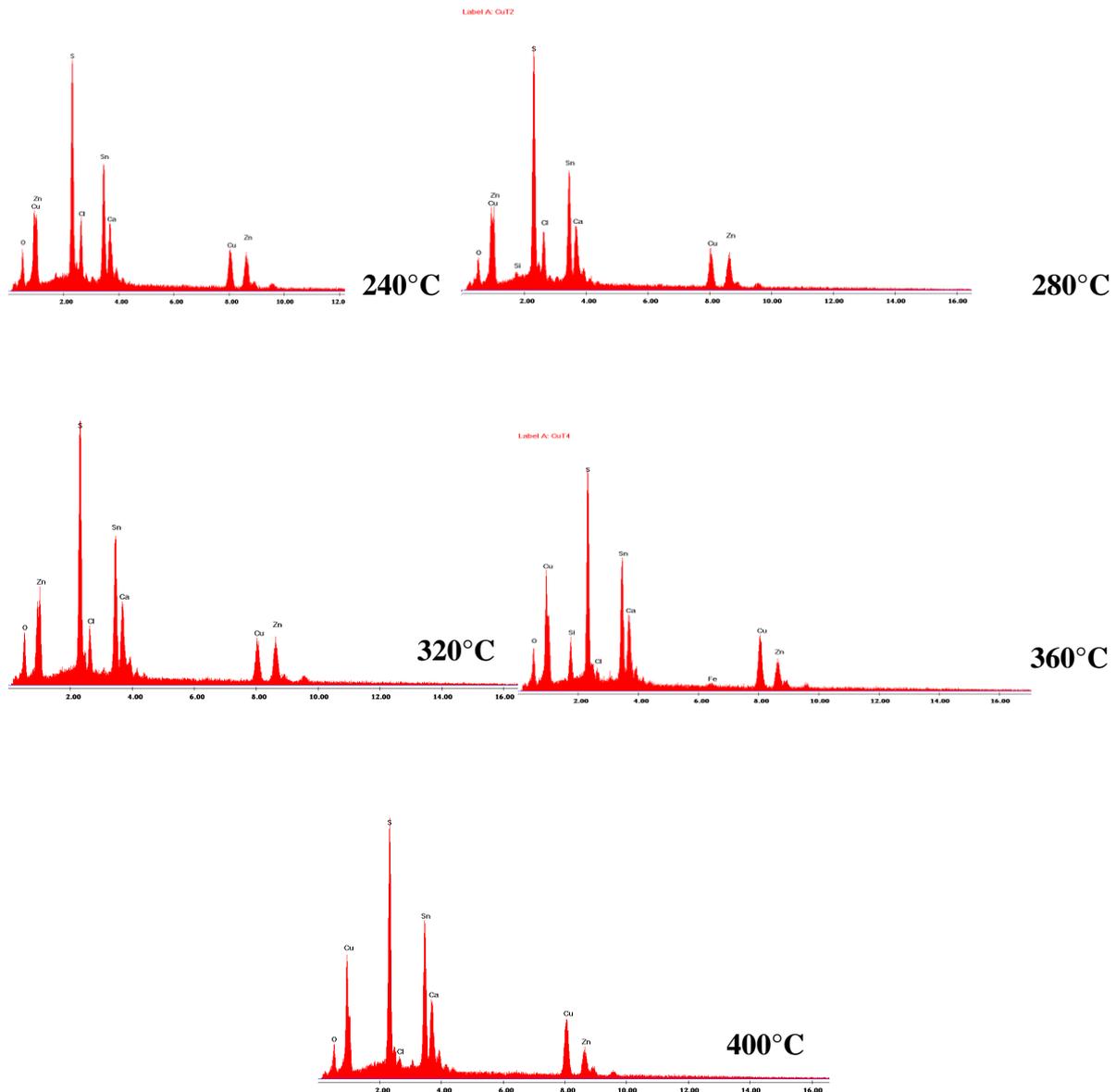
Sur la Figure IV.14, nous avons rapporté un spectre EDX de nos films CZTS :Au obtenu à différentes températures du substrat.

Comme on peut le voir, on trouve dans les films élaborés les mêmes éléments contenus 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 du reste des réactions incomplètes lors de la pyrolyse.

D'après le Tableau IV.4, on constate que les films sont pauvres en cuivre et riches en zinc ce qui explique la formation de la phase secondaire ZnS cubique.

	Cu at%	Znat%	Sn at%	S at%	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	Cu/Zn	S/métal
240	18.94	20.10	16.65	33.31	0.51	1.20	0.94	0.59
280	18.34	19.44	16.16	35.90	0.51	1.20	0.94	0.66
320	18.32	21.23	17.52	34.91	0.47	1.21	0.86	0.61
360	26.69	17.15	17.88	32.92	0.76	0.95	1.55	0.53
400	26.49	14.79	19.51	36.20	0.76	0.75	1.79	0.59

**Tableau IV.4 :** Tableau quantitatif des rapports Cu/(Zn+Sn), Zn/Sn, Cu/Zn et S/métal pour les couches de CZTS :Au déposées à 60 min pour différentes températures du substrat, obtenus par EDX.

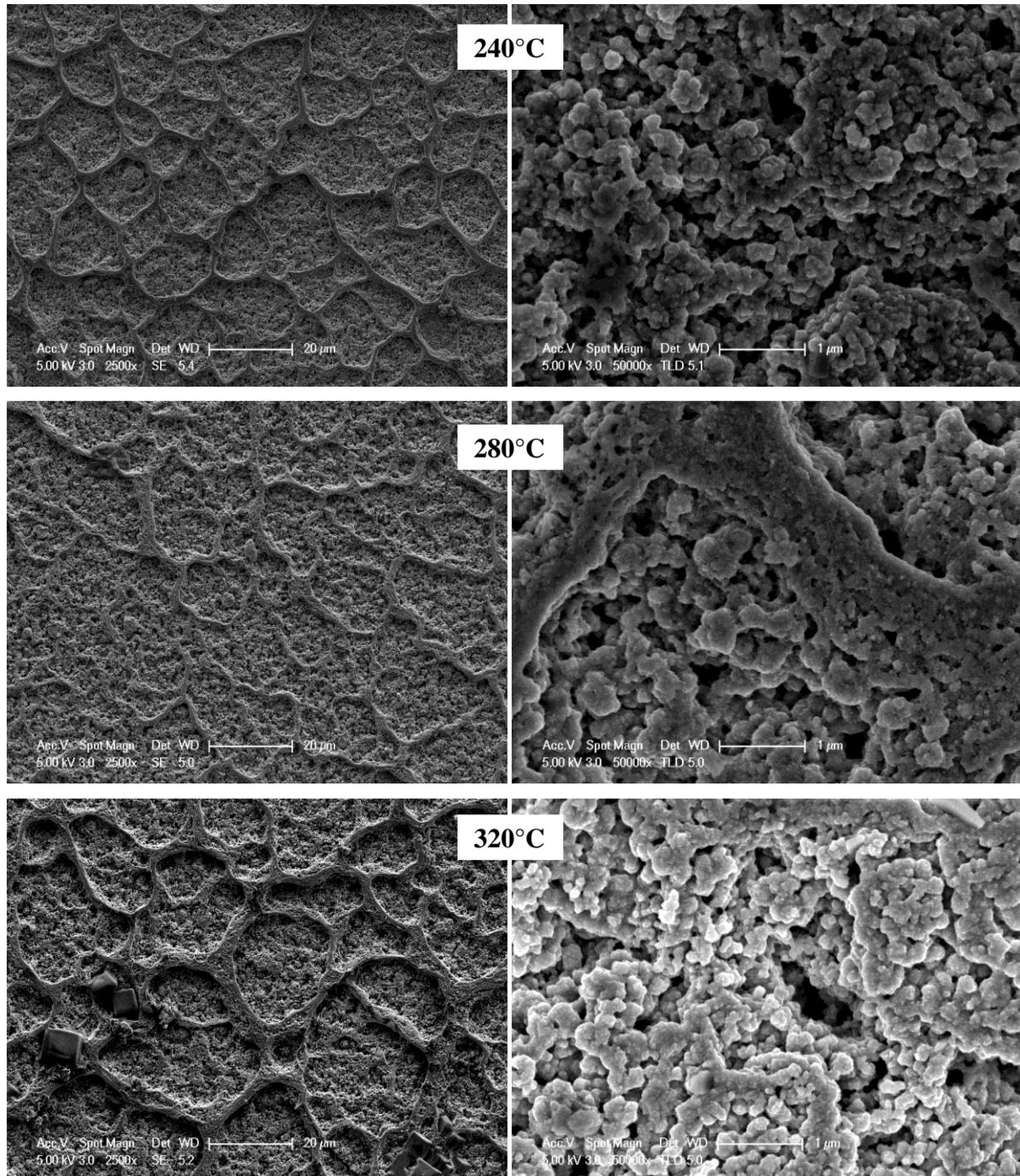


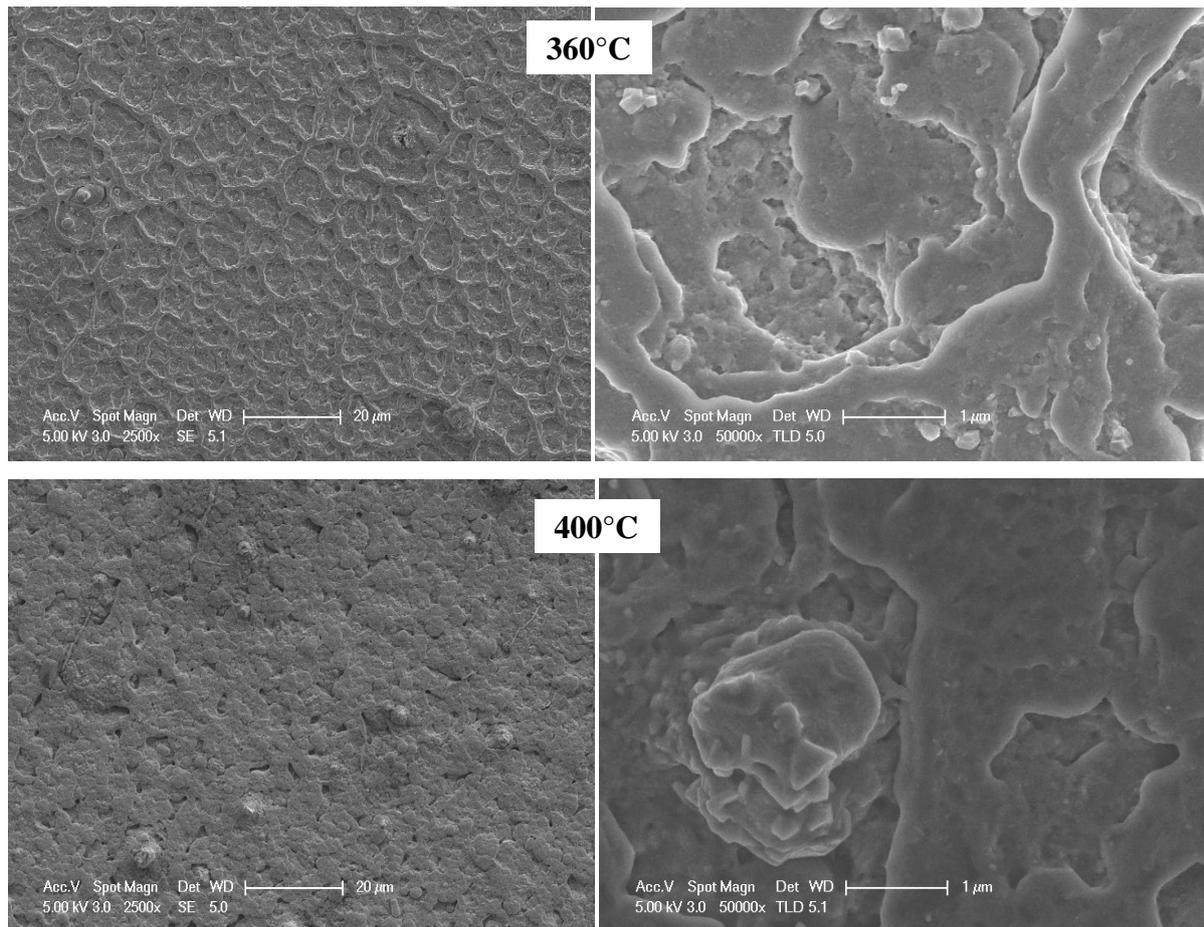
**Figure IV.14 :** Spectres EDX des couches minces de CZTS :Au préparées par spray pour un temps de dépôt de 60 min à différentes températures du substrat.

#### IV.1.3.2. Morphologie des films

La Figure IV.15 montre l'image MEB (échelle 20 $\mu$ m et 1 $\mu$ m) prise sur la couche de CZTS dopée aux nanoparticules d'or. Nous remarquons que la surface de la couche est régulière avec une faible rugosité. Il est clair aussi que la taille des grains est très faible et difficilement visible ce qui confirme les résultats trouvés par DRX. D'après la figure, on observe que le film a une distribution non uniforme des particules agglomérées avec des limites bien définies. Lorsque la température du substrat augmente au-delà de 320°C, les films se cristallisent (comme on peut le voir à partir des spectres DRX), suivi par les modifications

de la morphologie telle que l'apparition des gros grains plats. De cette étude on peut conclure que la morphologie de la surface du film mince CZTS est fortement dépendante de la température du substrat.



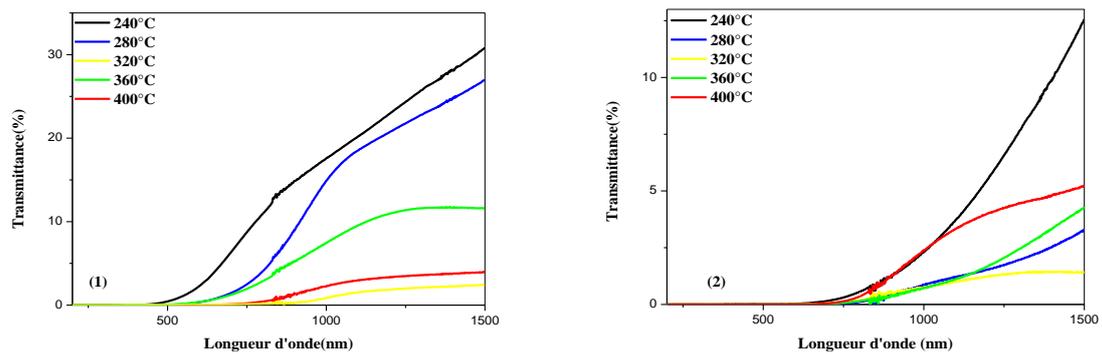


**Figure IV.15 :** Image MEB des films CZTS :Au déposés à 60 min et à différentes températures du substrat.

#### IV.1.4. Propriétés optiques

##### IV.1.4.1. Transmittance

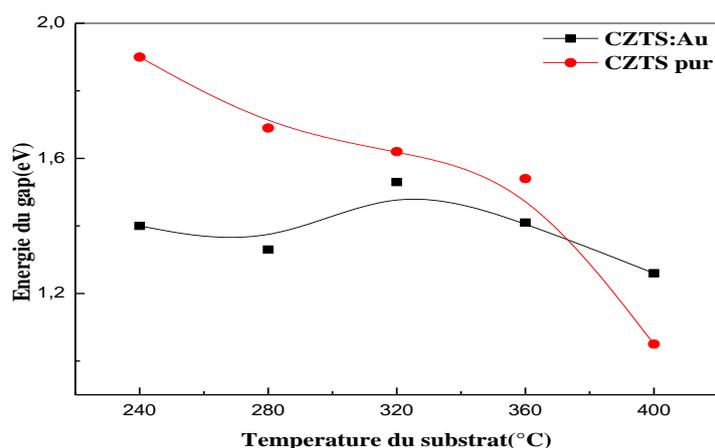
Les spectres de transmission optique des films CZTS pur et CZTS ;Au sont présentés respectivement dans la Figure IV.16(1)et(2). La transmission optique est de 0.16 et 5% dans le domaine du visible (400 - 800 nm) pour les films CZTS :Au et CZTS pur, respectivement. Ceci démontre, clairement, que l'absorption est élevée dans les films CZTS :Au dans ce domaine de longueurs d'onde. Ensuite la transmittance augmente rapidement pour des longueurs d'onde supérieures à 800nm. L'augmentation de l'absorption avec la présence des particules Au est liée aux propriétés optiques particulières des nanoparticules Au. Les dimensions nanométriques de ces particules conduisent à un phénomène d'interaction lumière-matière qui leur est propre: la résonance de plasmons de surface, ce qui augmente l'absorption et explique la réduction de la transmittance dans les films préparés avec de nanoparticules d'or par comparaison au film pur.



**Figure IV.16:** Spectres de transmittance des films préparés à différentes températures du substrat en fonction de la longueur d'onde : (1) : CZTS pur et (2) : CZTS :Au.

#### IV.1.4.2 Gap optique :

A partir des spectres d'absorption, nous avons déduit les valeurs du gap optique  $E_g$  des couches CZTS pur et CZTS:Au, et ce, suivant la méthode décrite dans le chapitre précédent. La Figure IV.17 présente la variation d'énergie du gap des couches CZTS pur et CZTS :Au en fonction de la température du substrat. Comme on peut le voir, pour l'ensemble des couches, le gap optique obtenu varie dans la gamme 1.2 - 1.7 eV. D'après la littérature [4,5], les résultats trouvés sont en bon accord avec les valeurs du gap du matériau CZTS. Comme on peut le voir ; l'introduction des nanoparticules d'or est accompagné par un léger élargissement du gap spécialement à basse températures de dépôt (dans ce cas le gap a augmenté de 1.3 à 1.6 eV), ceci s'explique par l'effet quantique dû à la réduction significative de la taille des grains.

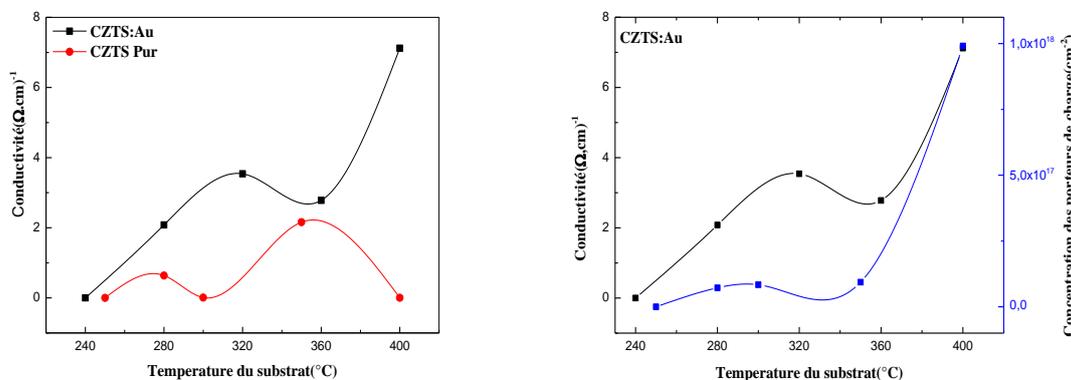


**Figure IV.17 :** Variation du gap en fonction de la température du substrat pour les films CZTS pur et CZTS:Au.

Cependant, à haute températures le gap des films dopés Au et non dopé deviennent du même ordre du fait que la taille des grains dans les deux films sont sensiblement égales.

#### IV.1.5. Propriétés électriques :

La conductivité électrique  $\sigma$  est une grandeur clé pour les semiconducteurs qui peut varier de plusieurs dizaines d'ordre de grandeur selon le niveau de dopage et de température. Contrairement au cas des métaux, une augmentation de la température se traduit généralement dans le cas d'un semiconducteur par une augmentation de la conductivité, suite à l'ionisation d'impuretés donneurs ou accepteurs, ou suite à la création thermique de paires électrons-trous.



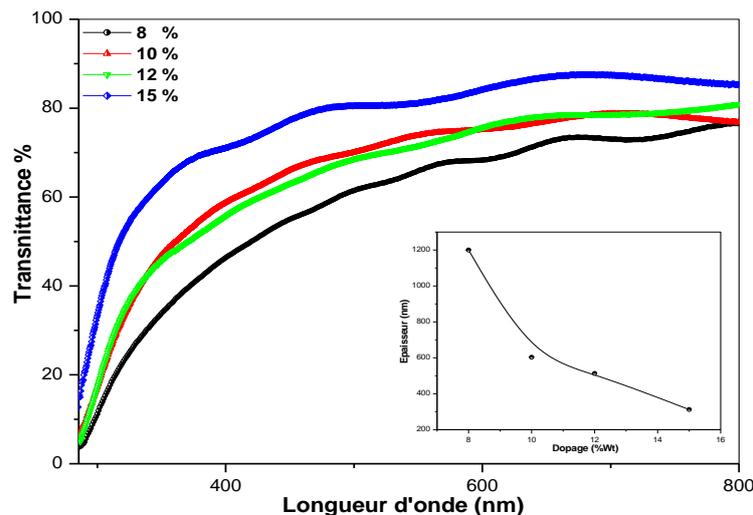
**Figure IV.18 :** La variation de la conductivité et de la concentration des porteurs dans les couches minces CZTS :Au et CZTS pur.

Sur la Figure IV.18, nous avons présenté la variation de la conductivité électrique mesurée par effet Hall dans les deux films CZTS pur et CZTS: Au en fonction des différents températures du substrat. Comme on peut le voir, la conductivité augmente avec la température du substrat pour les deux couches dopée et non dopée. Cependant, la conductivité du film préparé aux nanoparticules d'or est plus élevée que celle de la couche non dopée. L'amélioration de la conductivité est due à l'amélioration de la structure cristalline des films, d'une part, et à la réduction des défauts pièges des porteurs, d'autre part. L'amélioration de la conductivité dans le film préparé avec des nanoparticules d'or peut être interprétée aussi par l'augmentation du nombre des porteurs de charges (Figure IV.18) provenant des ions accepteurs Au<sup>+</sup> incorporés dans les emplacements substitutionnels ou interstitiels de cations.

## Partie.2:

*Élaboration et caractérisation des couches minces**FTO, ZnS et CdS**IV.2.1. Contact avant (FTO) :***IV.2.1.1. Propriétés optiques :**

Le verre FTO présente une bonne stabilité thermique, avec une résistance carrée quasi constante jusqu'à 540 °C. Du fait de cette forte stabilité, les électrodes transparentes de FTO sont préférées à l'ITO pour des applications en cellules solaires car le dopage au fluor est le plus efficace en diminuant la résistivité de SnO<sub>2</sub> jusqu'à 2~6.10<sup>-4</sup>Ω.cm sans affecter sa transmission dans la gamme du visible [44,45]. Les caractérisations ont été basées sur la spectroscopie de transmission dans l'UV-Visible. En effet, comme il a été détaillé dans le chapitre III, l'exploitation des spectres nous permet de calculer le gap optique et l'énergie d'Urbach.



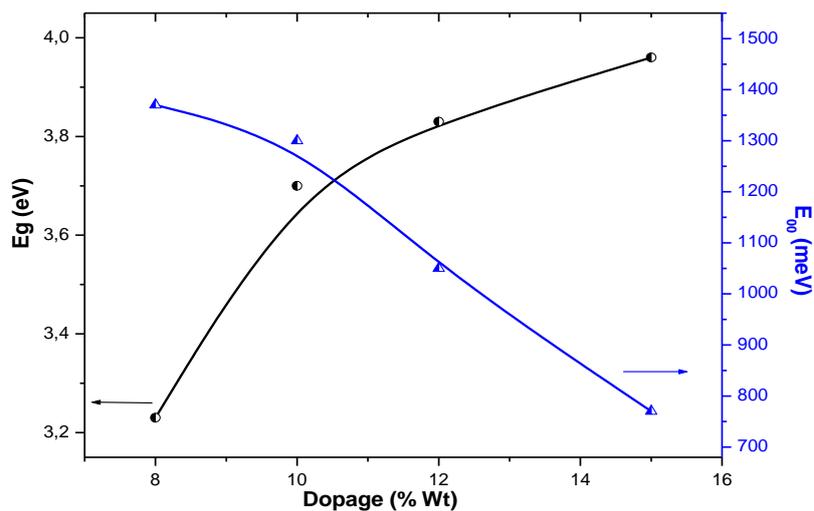
**Figure IV.19 :** Spectres de la transmittance en fonction de la longueur d'onde des films SnO<sub>2</sub>: F préparés avec différents pourcentages de fluor.

Sur les (Figure IV.19) sont regroupés les spectres de transmission des couches de SnO<sub>2</sub>:F (FTO) dans la gamme des longueurs d'onde 300 - 900 nm. Les mesures de transmission sont réalisées sur des films FTO déposées à 400°C par la technique de spray en faisant varier le pourcentage du dopant, c'est-à-dire le fluor, de 8 % à 15 %. On observe que la transmittance des films obtenu augmente avec l'augmentation du pourcentage du dopant, elle évolue de 60% à 90% pour un rayonnement de longueur d'onde variant de 500 à 800 nm. Cette augmentation est due à la diminution de l'épaisseur des couches (Figure IV.19) Comme on

peut le voir l'épaisseur des couches diminue rapidement avec le pourcentage du fluor. Elle varie de 1200 jusqu'à 312 nm. On remarque, également, la formation de franges d'interférence pour tous les films de cette série. Ces franges, caractérisées par les ondulations des courbes, sont dues à la réflexion multiple du rayonnement sur les interfaces du film. Ceci indique que la surface des films est lisse et homogène.

#### a. Energie de gap :

A partir d'un spectre de transmission, on peut déterminer le gap optique. La Figure IV.20 présente la variation du gap optique et l'énergie d'Urbach des couches de SnO<sub>2</sub>:F en fonction du pourcentage de dopage. Comme on peut le voir, le gap des films FTO augmente avec la concentration du dopant. Les valeurs estimées du gap varient entre 3.23 et 3.96 eV et sont donc comparables à celles données par d'autres auteurs [46].



**Figure IV.20 :** La variation du gap optique et du désordre en fonction du dopage des couches minces de FTO.

On remarque l'existence d'une variation inverse entre le gap optique et l'énergie d'Urbach. Ce qui est logique vu que le désordre est caractérisé par le largeur de queue de bande de valence ou de conduction, le gap optique est l'écart énergétique entre les queues de bandes. Donc, l'augmentation du désordre, lorsque la concentration des atomes des dopants augmente, est accompagnée par un rétrécissement du gap optique.

### IV.2.1.2. Propriétés électriques

#### a. Figure de mérite :

Dans de nombreuses applications nécessitant des films transparents et conducteurs. Ceci est particulièrement important pour des applications comme électrodes avant dans les cellules solaires car la transmission optique élevée dans le domaine du visible améliore le photocourant généré et réduit la résistance série de la cellule. La performance des conducteurs transparents est souvent évaluée par la figure de mérite; le calcul du facteur de mérite, dépendant à la fois du coefficient d'absorption et de la résistivité, permet de définir la qualité des couches déposées les unes par rapport aux autres. En effet, la synthèse d'un TCO se résume en général à un compromis entre la transparence et la conductivité de la couche. C'est pourquoi des essais d'évaluation quantitative de la qualité d'un TCO ont été proposés en utilisant la notion "figures de mérite". Pour calculer la figure de mérite nous avons utilisé la formule de Haacke suivante [47]:

$$\varphi_{TC} = T^{10} / R_{sh}$$

$\varphi_{TC}$  : Figure de mérite.

$T$  : La transmittance de film dans une longueur d'onde de 650 nm.

$R_{sh}$  : La résistance.

✓ La valeur de figure de mérite calculée est de l'ordre de  $0.05 \Omega^{-1}$ .

### IV.2.2. Couche tampon (ZnS et CdS)

L'hétérojonction p-n à base de CZTS est formée en ajoutant une couche appelée « couche tampon » (couches CdS ou ZnS). Cette dénomination provient du fait qu'elle joue aussi un rôle de protection physique du CZTS lors du dépôt.

Actuellement, les meilleurs rendements sont obtenus en utilisant des couches tampon à base de sulfure de cadmium (CdS). Cependant, en raison de la toxicité du cadmium, d'importants efforts sont tournés vers le développement de couches tampon alternatives (Zn(O,S), (Zn,Mg)O,  $\text{In}_2(\text{S,Se})_3$ , etc.). La méthode la plus courante de dépôt du CdS est le bain chimique (*Chemical Bath Deposition* dite CBD).

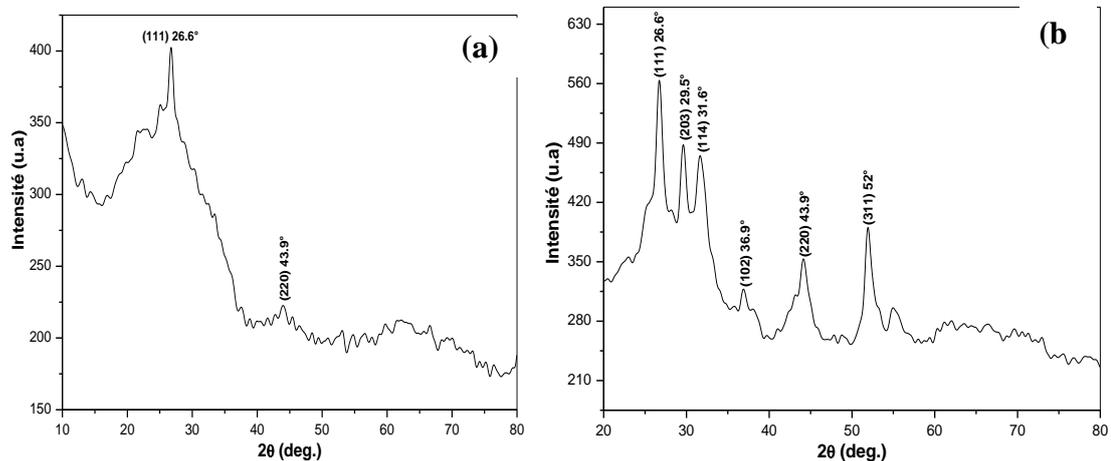
#### IV.2.2.1. Couche tampon CdS :

##### 1. Propriétés structurales :

La Figure IV.21 montre les spectres de diffraction obtenus avec les deux sources de cadmium (acétate de cadmium et sulfate de cadmium) en fixant le temps et la température de dépôt à 1 heure et  $60^\circ\text{C}$ , respectivement. Nous avons utilisé l'ammoniac comme agent

complexant afin d'éviter la formation de précipité en forme de poudre et laisser le temps aux ions de coller à la surface du substrat. Ils sont composés d'une seule structure hexagonale.

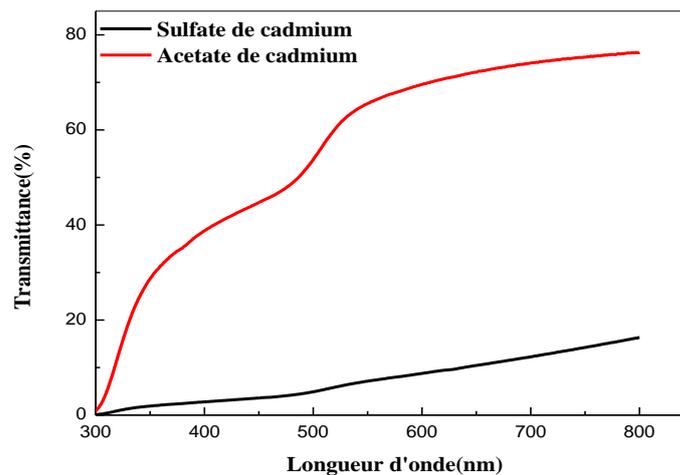
En comparant les deux spectres, l'échantillon préparé avec le sulfate de cadmium (b) est plus cristallisé que celui préparé avec l'acétate de cadmium (a). Les pics les plus fins sont synonymes d'une couche de meilleure cristallinité.



**Figure IV.21 :** Spectres DRX des films CdS élaborés par CBD avec (a) : acétate de cadmium et (b) : sulfate de cadmium.

## 2. Propriétés optiques :

La Figure IV.22 présente la variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons préparés avec différentes sources de cadmium.



**Figure IV.22 :** Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde des films préparés avec différentes sources de cadmium.

Dans le domaine des longueurs d'ondes situées entre 300 et 900 nm, la transmission augmente brusquement et tend vers la valeur de 20% pour le cas du sulfate de cadmium, et vers 75 % pour le cas de l'acétate de cadmium. Le domaine des longueurs d'onde  $\lambda$  inférieures à 500 nm correspond à l'absorption fondamentale.

### 2.1. Gap optique et désordre :

A partir des spectres de transmittance, nous avons déduit le gap optique  $E_g$  et le désordre  $E_{00}$  dans les films CdS déposés avec les deux différentes sources de cadmium (regroupé dans le Tableau IV.5).

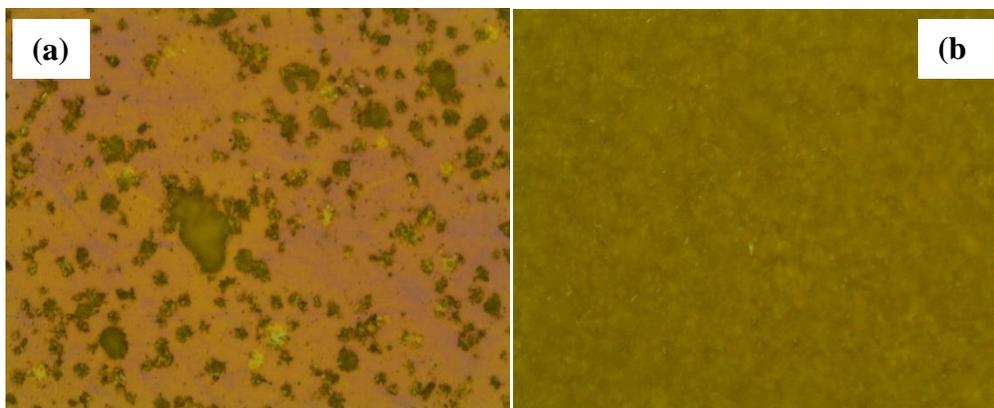
	Epaisseur (nm)	$E_g$ (eV)	$E_{00}$ (eV)
<b>Sulfate de cadmium</b>	138	2.28	0.46
<b>Acétate de cadmium</b>	395	2.00	0.66

**Tableau IV.5 :** Tableau comparatif des résultats entre les deux précurseurs de cadmium utilisés pour déposer les couches de CdS.

Pour les deux films étudiés le gap varie dans la gamme de 2.00 - 2,28 eV. Ces valeurs sont proches des valeurs du gap optique du CdS rapportées dans la littérature. Le film CdS déposé avec le précurseur acétate de cadmium ont une faible épaisseur, ce qui explique la présence d'un fort taux de désordre. Il est généralement admis que les films minces sont fortement désordonnés du fait que les premières monocouches ne sont pas organisées.

### 3. Analyse des couches par le microscope optique

La Figure IV.23 présente des images par microscope optique des deux couches de CdS préparées avec les deux différentes sources de cadmium (acétate et sulfate).



**Figure IV.23 :** Image par microscope optique des couches CdS élaborées par CBD avec (a) : acétate de cadmium et (b) : sulfate de cadmium.

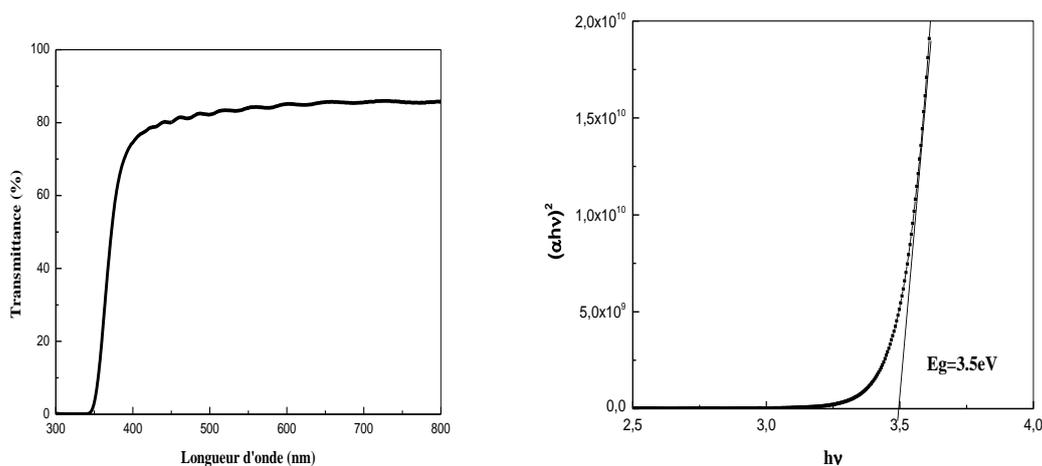
Comme on peut le voir, le film préparé avec l'acétate de cadmium contient des pores avec une distribution non homogène sur toute sa surface. Cependant, la surface du film préparé par la deuxième source de cadmium est homogène et compacte avec l'absence des pores.

D'après ces analyses, nous pouvons conclure que le film préparé avec la source du sulfate de cadmium a une meilleure structure cristalline et une surface dense et continue ce qui le suggère comme meilleur candidat pour la réalisation de la couche tampon rentrant dans la fabrication de la cellule solaire CZTS/CdS/FTO.

#### IV.2.2.2. Couche tampon ZnS :

Sur la Figure IV.24, nous avons rapporté le spectre de transmission optique dans l'UV-visible pour le film ZnS. Comme on peut le voir, ce film montre une très bonne transparence et par conséquent, la majorité des photons seront transmis vers la couche absorbante.

La Figure IV.24 montre la méthode d'estimation du gap optique à partir du coefficient d'absorption déduit du spectre de transmittance.



**Figure IV.24:** Transmittance et valeur du gap optique du film ZnS.

Les exigences de la couche tampons sont :

- Une conductivité de type N pour former une hétérojonction avec la couche absorbante qui est toujours de type P
- Une bonne conductivité électrique (de  $10^{-4}$  à  $10^{-2}$  ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) $^{-1}$ ) pour réduire la résistance série de la cellule solaire.
- Une assez bonne transmittance pour acheminer les photons vers la couche absorbante.
- Une fine épaisseur de 50 à 100 nm.

Quelques propriétés du film ZnS ont été résumées dans le tableau ci-dessous. D'après ces résultats, on voit clairement que la couche ZnS obtenue remplit bien les conditions pour son application comme couche tampon, alternative au CdS, dans une cellule solaire.

Propriétés de film	Gap optique	Épaisseur (nm)	Conductivité ( $\Omega\text{cm}^{-1}$ )	Type
ZnS	3.5 eV	150	$10^{-3}$	n

**Tableau IV.6:** Propriétés des films ZnS élaborés par spray à 400°C pendant 10 minutes.

# Chapitre V

---

Résultats et Discussion :  
Hétérojonctions (CZTS/CdS  
et CZTS/ZnS)

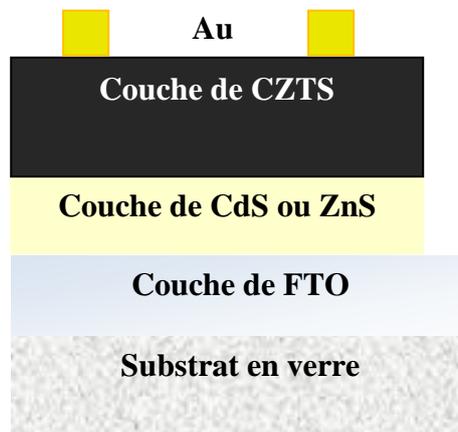
---

## V.1. Introduction

La conversion photovoltaïque est la transformation directe de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Les dispositifs permettant cette transformation sont appelés cellules solaires.

Contrairement aux cellules solaires au silicium, les cellules à base de CZTS sont du type «hétérojonction», c'est-à-dire que les régions p et n sont constituées de deux semiconducteurs de matériaux différents. Les dispositifs photovoltaïques standards à base de CZTS sont constitués d'un empilement de couches minces dont les constituants sont décrits ci-dessous. La première, en FTO ( $0.5 \mu\text{m}$ ) déposée par spray pyrolyse, joue le double rôle : de contact métallique avant et de fenêtre optique au rayonnement solaire incident. La seconde, appelée couche tampon, est une fine couche (moins de  $50 \text{ nm}$ ) déposée sur la surface du FTO, peut être constituée de sulfure de cadmium CdS (de type n) ou de sulfure de Zinc ZnS ( $0.5 \mu\text{m}$ ). La troisième est la couche absorbante CZTS qui constitue un semi-conducteur  $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$  (de type p), à bande interdite directe. Elle est épaisse d'environ  $2 \mu\text{m}$  et possédant un coefficient d'absorption ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), plus élevé que celui du Si dont la bande interdite est indirecte.

Le CZTS est synthétisé au laboratoire par la technique spray pyrolyse et forme avec le CdS ou le ZnS, un partenaire pour établir la jonction p-n, et enfin le dépôt d'une couche d'or comme contact arrière pour former le dispositif final : (FTO/(CdS,ZnS)/CZTS/Au). Chaque matériau utilisé dans la cellule possède des propriétés chimiques et physiques qui peuvent affecter le comportement global du dispositif. La nature des interfaces formées a également un impact notable sur les performances des cellules. Les interfaces sont, en effet, des zones d'interaction critiques entre les différentes couches: les matériaux possédant entre autres différentes structures cristallines, paramètres de maille, affinités électroniques et chimiques ou coefficients de diffusion sont le siège préférentiel de défauts cristallins et d'interdiffusion.



**Figure V.1** : Coupe schématique de la structure CZTS/(CdS,ZnS)/FTO, réalisée.

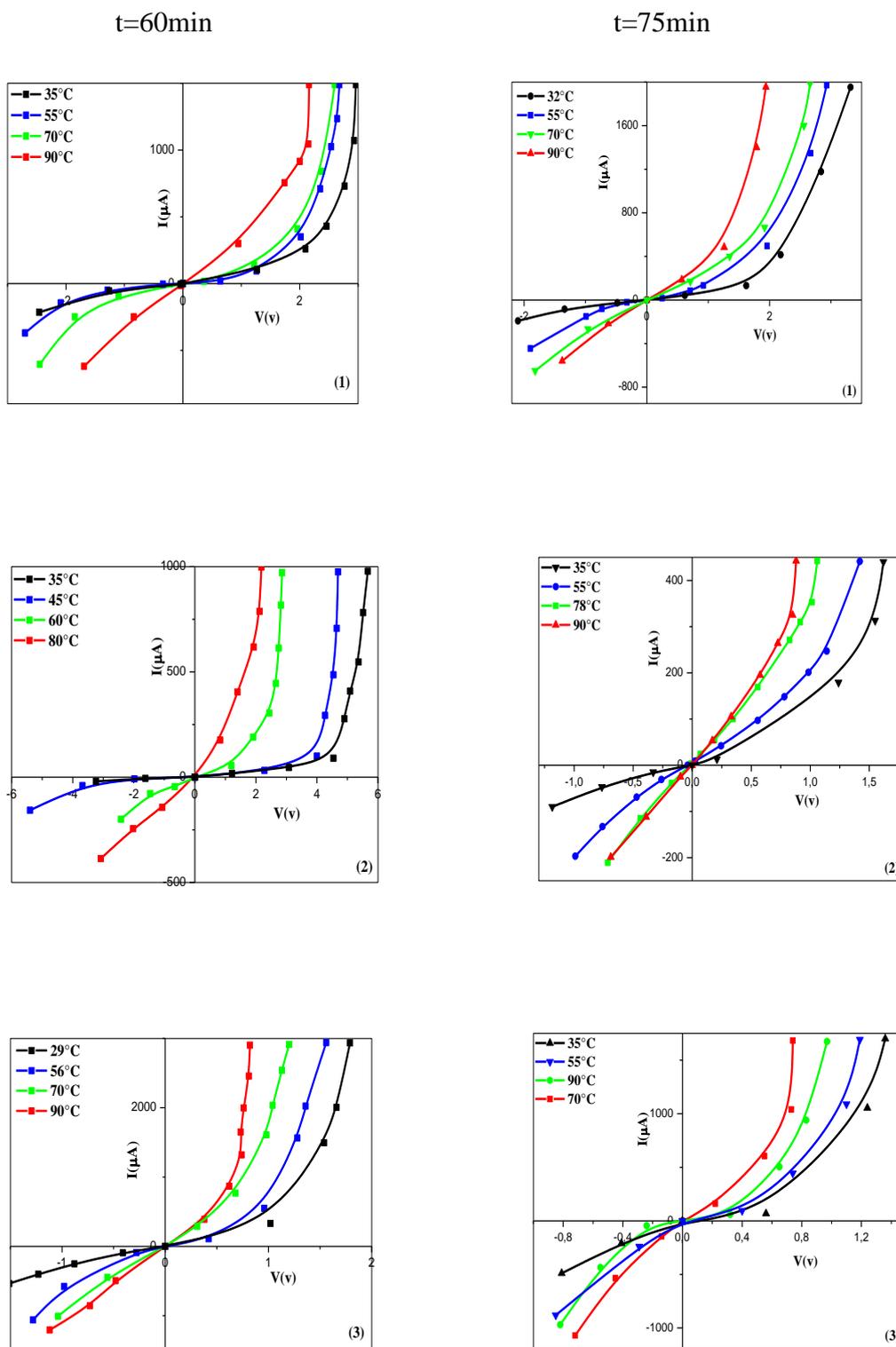
Dans la plupart des travaux sur les cellules solaires à base de CZTS, le CdS déposé par bain chimique est utilisé comme couche tampon. Dans la dernière décennie, de sérieux efforts pour remplacement de CdS par d'autres substitutions non toxiques. Le développement de dispositifs sans Cd a commencé en 1992 et récemment atteint une efficacité jusqu'à 19% [1]. Les recherches suggèrent que les matériaux les plus pertinents sont  $\text{In}_2\text{S}_3$ , ZnS,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ , et leurs dérivées préparés et déposés par plusieurs techniques. Tous ces matériaux sont de type n et sont donc des partenaires appropriés pour constituer l'hétérojonction p/n avec les couches absorbantes de type p.

Bien que, la couche tampon de CdS permet la réalisation de dispositifs à haut rendement de conversion et de façon reproductible, auxquels pourront être comparés les cellules solaires à couche tampon ZnS. Le fonctionnement optimal des cellules à couche tampon CdS (CBD) semble être dû à la combinaison des propriétés électroniques du CdS et aux avantages dus au dépôt par bain chimique; ces deux paramètres seront à prendre en compte pour le remplacement du CdS (CBD) par une couche tampon alternative déposée par voie chimique ou physique.

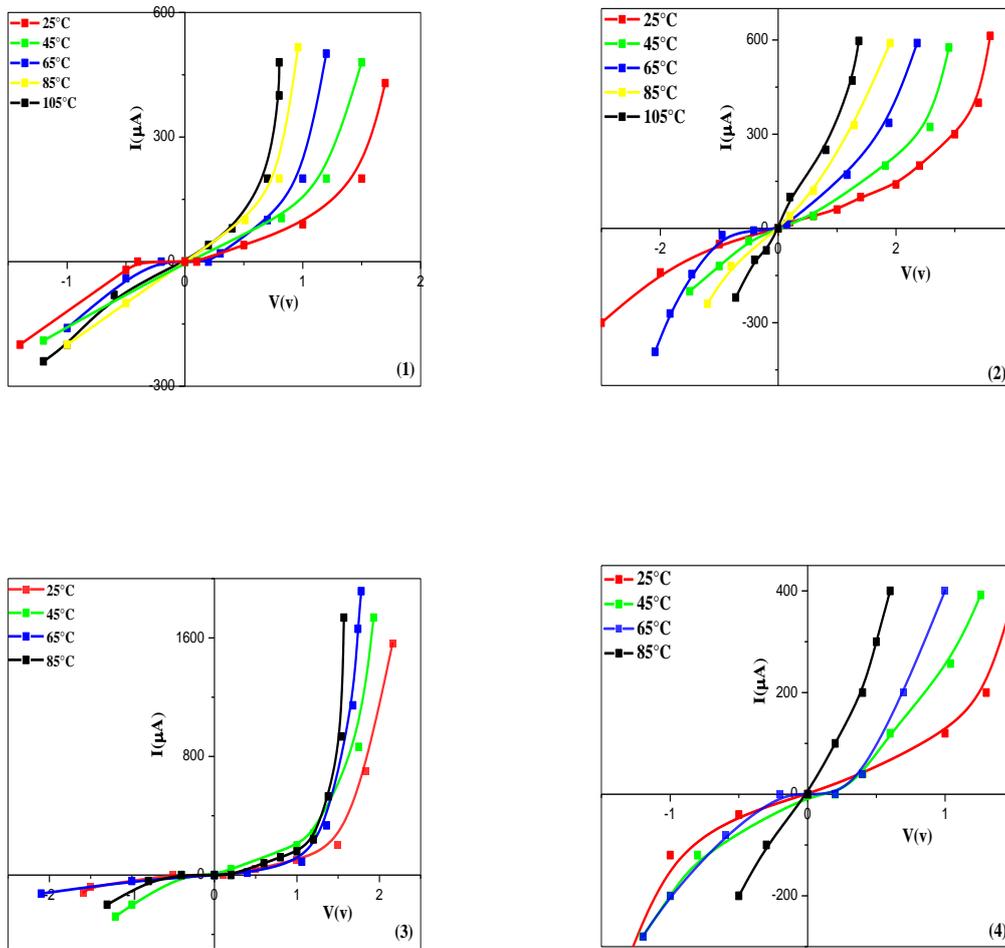
L'objectif de la présente étude est de réaliser la totalité de la structure en utilisant superstrat, la face avant de la cellule, la couche tampon et la couche absorbante par la même méthode (spray pyrolyse). L'enjeu étant de réduire (1) le temps de fabrication de la cellule, (2) le nombre de procédés impliqués dans la fabrication d'une cellule et par conséquent réduire le coût de réalisation.

## **V.2. La caractéristique Courant/Tension sous l'obscurité:**

Les analyses des différentes hétérojonctions ont été effectuées au laboratoire des couches minces et interfaces-Constantine1. Nous avons tracé les courbes I(V) à l'aide d'un diodoscope (Tektronix) à l'obscurité et à différentes températures. Sur les deux Figures V.2 et V.3 nous avons rapporté une figure de la courbe I(V) des structures réalisées prise sur l'écran du diodoscope.



**Figure V.2 :** Caractéristiques Courant/Tension des Hétérojonctions CZTS/ZnS formées en fonction de la température à différentes concentration : (1):0.005M, (2):0.010M et (3):0.015M.



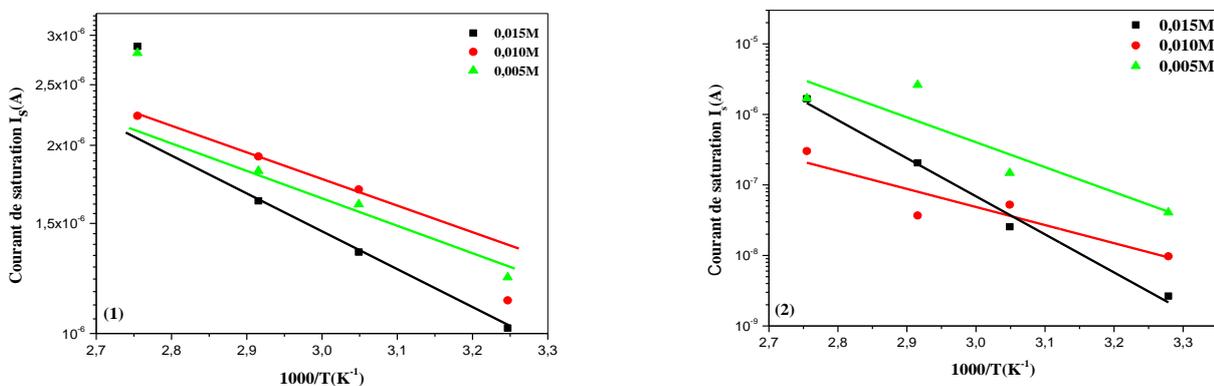
**Figure V.3 :** Caractéristiques Courant/Tension des hétérojonctions CZTS/CdS formées en fonction de température à différentes concentrations : (1):0.002M, (2):0.005M, (3):0.010M et (4):0.015M pour un temps de dépôt égale à 60min.

Sur le Figure V.2 et Figure V.3, nous avons représenté les évolutions de la caractéristique Courant/Tension à différentes températures de mesure, des structures CZTS/ZnS et CZTS/CdS respectivement, pour des temps de dépôt 60 et 75min. Comme on peut le voir, les deux structures obtenues affichent un comportement redresseur indiquant la réussite de la réalisation de l'hétérojonction. L'étude de la caractéristique courant-tension  $I(V)$  des hétérostructures à température ambiante ne donne pas suffisamment d'information concernant le mécanisme de transport des porteurs de charges et la nature de la formation de la barrière de potentiel  $\phi_B$  à l'interface. La dépendance de la caractéristique Courant/Tension  $I(V)$  avec la température permet de bien comprendre les différents processus de la conduction.

D'après les courbes  $I(V)$ , on observe une augmentation du courant direct quand la température augmente et une légère diminution du courant inverse. Le courant que délivre une cellule solaire à hétérojonction dépend fortement des états d'interfaces entre les couches des matériaux qui la constituent. Les recombinaisons des porteurs aux niveaux de ces interfaces impliquent une augmentation du courant inverse de saturation  $I_s$  qui provoque une diminution du courant de court circuit  $I_{sc}$ . Ce courant est limité par la présence des états d'interface et donc du taux de recombinaison des porteurs en surface (au niveau des contacts). La tension de circuit ouvert dans une cellule solaire est meilleure avec un faible courant de saturation.

### V.2.1. Paramètres électriques de l'hétéro-structure :

Les mesures  $I(V)$  sous obscurité permettent d'obtenir davantage d'informations sur la qualité de la structure réalisée. Les Figures V.4 et V.5 présentent les valeurs des courants de saturation  $I_s$  obtenues en extrapolant les caractéristiques ( $I-V-T$ ) à une tension égale 0. Comme on peut le voir le courant de saturation est activé thermiquement. Les valeurs de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) ainsi que du facteur d'idéalité ( $n$ ) et du courant de saturation ( $I_s$ ) extraites de ces mesures, sur les structures CZTS/ZnS et CZTS/CdS sont rapportées sur les Tableaux V.1 et V.2 respectivement.



**Figure V.4 :** La variation de courant de saturation des hétérojonctions CZTS/ZnS formées en fonction de température à différentes concentrations : (1):60min et (2):75min.

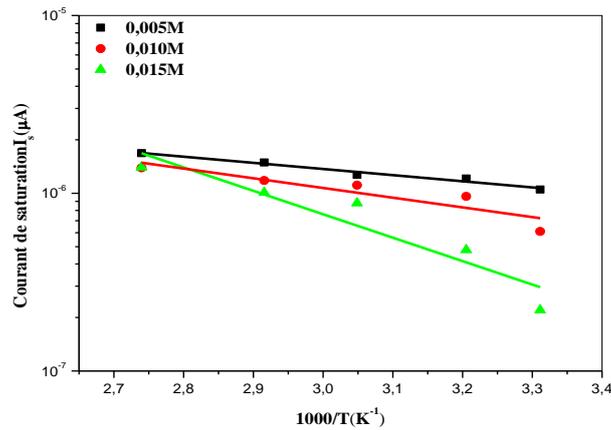


Figure V.5 : La variation de courant de saturation des hétérojonctions CZTS/CdS formées en fonction de la température à différentes concentrations : (1):60min.

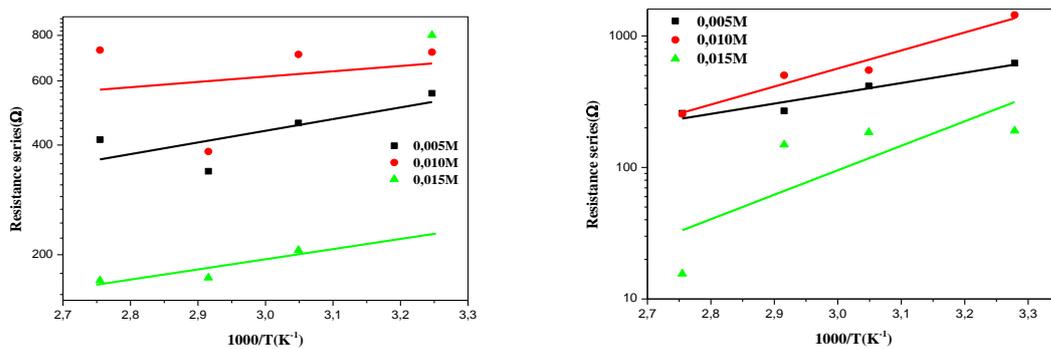


Figure V.6 : La variation de la résistance série des hétérojonctions CZTS/ZnS formées en fonction de la température à différentes concentrations : (1):60min et (2) :75min.

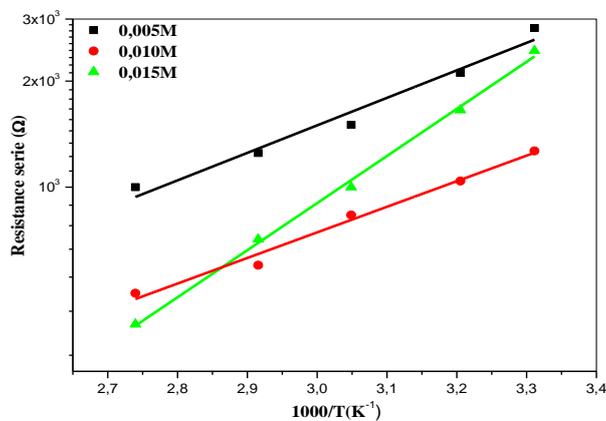


Figure V.7 : La variation de la résistance série des hétérojonctions CZTS/CdS formées en fonction de la température à différentes concentrations : (1):60min.

Concernant  $R_s$ , la résistance série permet de tenir en compte des pertes liées aux défauts de fabrication et  $R_s$  représente les diverses résistances de contact et de connexion et celles des différentes couches formant l'hétérostructure. On remarque un écart important au niveau des deux structures. En effet,  $R_s$  est un peu élevée pour la structure CZTS/CdS, et l'inverse pour les valeurs du courant de saturation pour la structure CZTS/ZnS qui est plus élevé. La variation de  $R_s$  avec la concentration du cuivre est clairement visible, elle semble globalement augmenter lorsque la  $C_{Cu}$  augmente, ceci est compatible avec la réduction de la conductivité de la couche CZTS avec l'augmentation de la concentration du cuivre (chapitre IV). L'augmentation de la concentration du cuivre réduit les défauts comme les sites vacants du Cu ou l'antisite  $Zn_{Cu}$ , ces défauts sont des défauts accepteurs, responsables de la conductivité type p de la couche CZTS. Aussi, les propriétés électriques des films ont été attribuées à la taille du grain. En effet, les gros grains dans le matériau réduisent les joints de grains, ainsi que la recombinaison des transporteurs de charge. Les joints de grains agissent comme des pièges pour les porteurs minoritaires et comme une barrière de potentiel pour les majoritaires, ce qui diminue le photocourant, augmentent le courant à l'obscurité ainsi que la résistance série.

$C_{Cu}(\text{mol/L})$	$I_s(\mu A)$	$n$	$E_a(eV)$	$R_s(\Omega)$	$V_d(V)$
<b>0.005</b>	1.29	1.53	0.75	115	0.46
<b>0.010</b>	1.59	1.70	0.70	320	0.48
<b>0.015</b>	0.96	1.75	0.89	950	0.41

**Tableau V.1** : Paramètres électriques de l'hétérojonction CZTS/ZnS/FTO.

$C_{Cu}(\text{mol/L})$	$I_s(\mu A)$	$n$	$E_a(eV)$	$R_s(\Omega)$
<b>0.005</b>	1.05	1.50	0.34	60
<b>0.010</b>	0.61	1.80	0.54	140
<b>0.015</b>	0.22	2.70	1.31	560

**Tableau V.2** : Paramètres électriques de l'hétérojonction CZTS/CdS/FTO.

Une forte variation du courant de saturation est aussi présente entre les deux structures. Pour les deux structures, on remarque que les valeurs d' $I_s$  ont tendance à baisser légèrement lorsque la concentration du cuivre augmente. La dépendance du courant de saturation à la température de mesure peut provenir de l'émission thermoïonique à travers la hauteur de la barrière ou l'effet tunnel à travers le piégeage/dépiégeage au défaut localisé dans le gap de semiconducteur.

Dans le cas de l'effet tunnel, l'énergie d'activation est égale à la position énergétique de défaut dans l'intervalle de la bande interdite de la couche CZTS. Il est bien soutenu que les antisites  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  et les défauts sites vacants du  $\text{V}_{\text{Cu}}$  introduisent un niveau accepteur peu profond localisés respectivement à 220 et 150 meV du haut de la bande de valence. Alors, les antisites  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  et les défauts interstitiels du Cu introduisent des niveaux donneurs peu profonds situés à 150 et 70 meV respectivement du bas de la bande de conduction. Ceci est confirmé par la spectroscopie d'admittance effectuée par Kask et al [2], qui a rapporté un niveau de défaut avec une énergie d'activation  $E_a=0.12\text{eV}$ . La plupart des études de photoluminescence (PL) des couches minces CZTS révèlent un grand pic autour de 1,3 eV [3-7]. Comme rapporté dans les Tableaux V.1 et V.2, l'énergie d'activation est étendue de 0.9-0.3 qui sont loin de 1.3 eV du niveau énergétique du défaut mesuré par PL, mais presque égale à  $\Delta E_c$  la discontinuité entre la bande de conduction de CZTS et ZnS ou CdS comme montrée sur les Figures (V.7et V.8) déduite par Wei et al [8] et Malerba [9] respectivement. Ceci suggère que les défauts induits par les sites vacants du Cu ne contribuent pas dans le processus de tunnel par la capture des électrons et la réémission vers la couche ZnS et CdS, mais dans l'émission à travers la hauteur de la barrière. Par contre, pour la structure CZTS/CdS avec une concentration de cuivre égale 0.015M l'énergie d'activation est égale à 1,31 eV, ce qui est identique au niveau de défaut des couches CZTS déduit par les mesures de photoluminescence [3-7].

Concernant le facteur d'idéalité  $n$ , généralement pour une jonction (ou hétérojonction),  $n$  est compris entre 1 et 2 suivant le mode de transport dominant dans la jonction. Pour un transport régit par la diffusion dans les zones quasi-neutres,  $n$  vaut 1. Pour un transport de charges dominé par les recombinaisons dans la zone déplétée,  $n$  vaut 2. Des valeurs de  $n$  supérieures indiquent que d'autres mécanismes de transport des charges interviennent, ou que les résistances parasites (série ou parallèle) sont très importantes. D'après les valeurs obtenues du facteur d'idéalité  $n$  qui sont supérieures à 1 (voir tableaux V.1 et V.2), le courant direct est dominé principalement par la recombinaison des porteurs minoritaires injectés dans la zone de charge d'espace. Les porteurs sont perdus par recombinaison dans la région de charge d'espace, obtenue par médiation avec les centres des pièges situés près du niveau intrinsèque de Fermi.

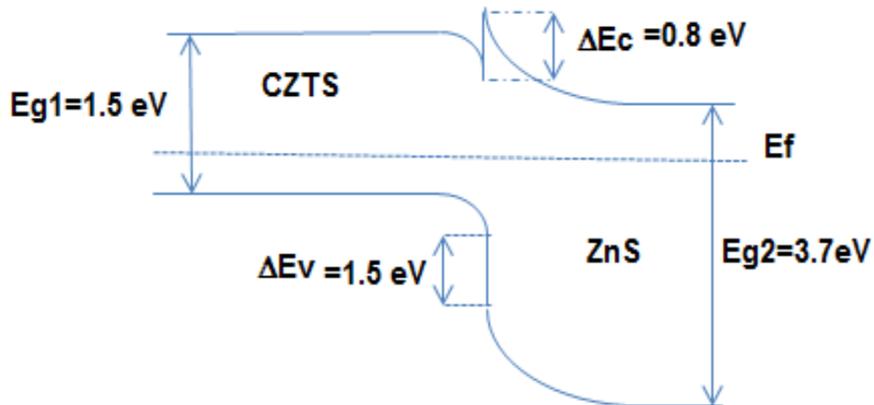


Figure V.8 : Diagramme de bande de l'interface ZnS/CZTS.

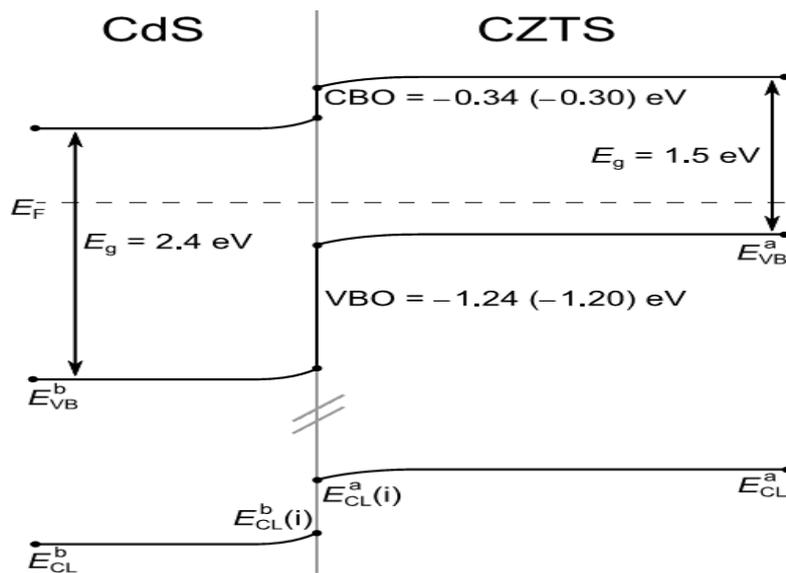
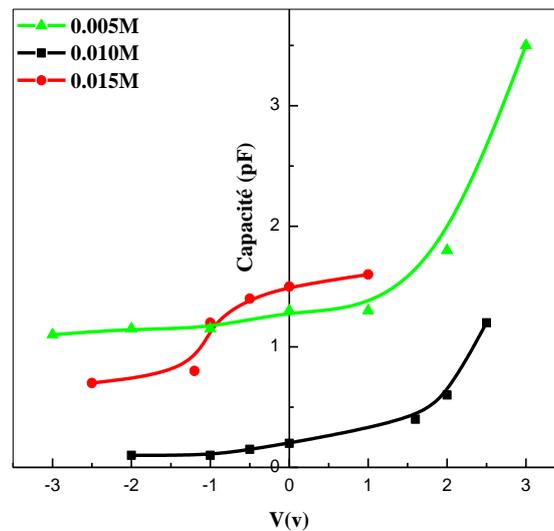


Figure V.9 : Diagramme de bande de l'interface CdS/CZTS [9].

Dans la Figure V.10, nous avons rapporté la variation des caractéristiques  $C(V)$  de différentes hétérojonctions CZTS/ZnS. La tension de diffusion  $V_d$  qui est équivalente à la hauteur de la barrière est déduite de la courbe de  $1/C^2$  en fonction de la tension de polarisation. Les valeurs  $V_d$  obtenus sont rapportées dans le Tableau V.1.



**Figure V.10 :** Caractéristique  $C(V)$  de la structure CZTS/ZnS pour différent concentration du cuivre.

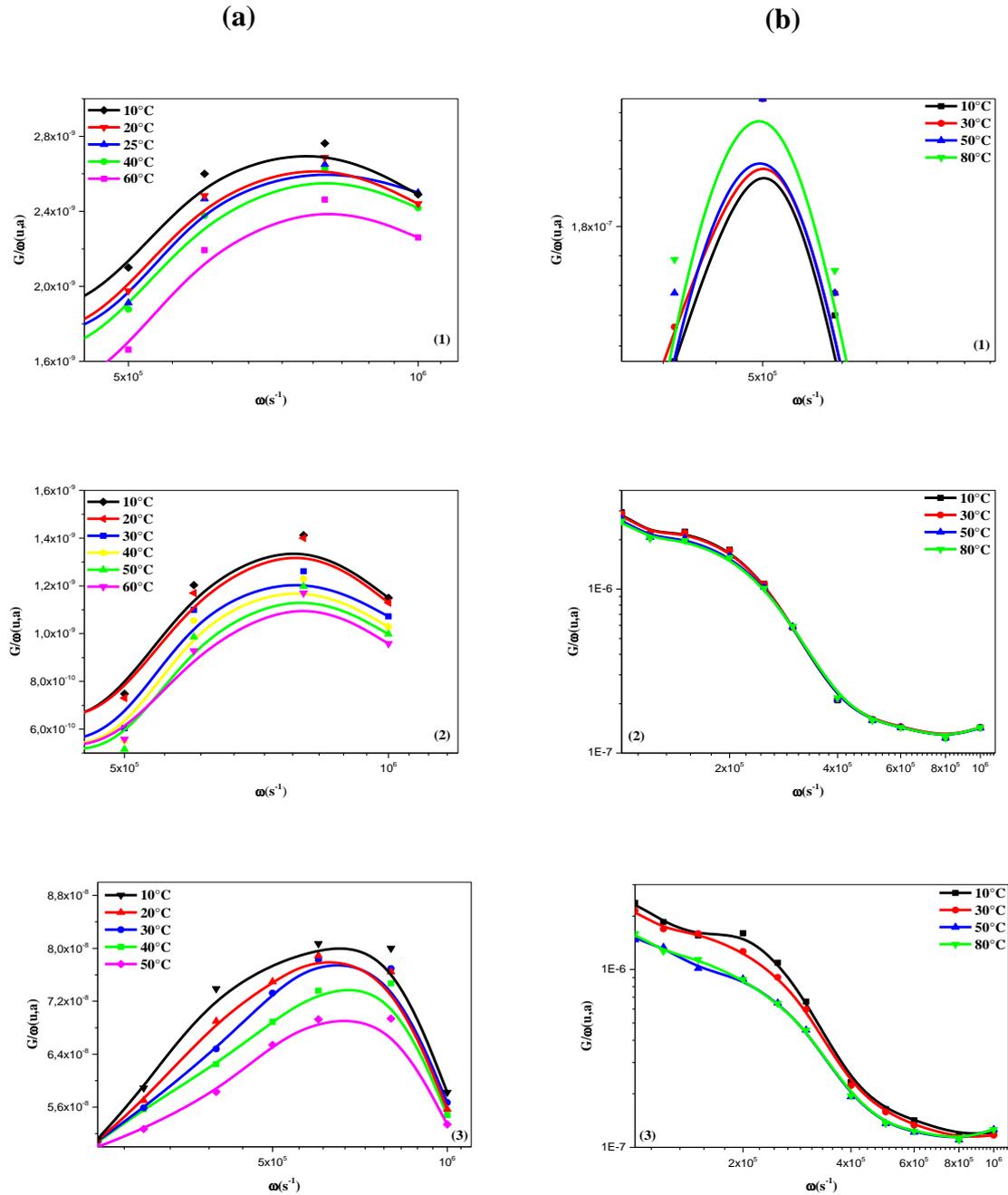
### V.3. Caractérisation des états d'interface par la méthode de la conductance

La spectroscopie de défaut est un processus très important qui permet à remonter à la concentration des défauts à l'interface localisé au niveau de la jonction.

Les mesures de la capacité de la jonction peuvent être effectuées en fonction de la température, la tension de polarisation et de la fréquence afin de mieux étudier la présence des défauts.

Les Figures V.11 (a et b) montrent les courbes de la conductance ( $G_p/\omega$ ) calculées en fonction de la fréquence pour une tension de polarisation  $V=+1V$  et différentes températures de mesure.

En examinant les courbes de la conductance ( $G_p/\omega$ ) on peut constater que: Pour l'ensemble des courbes, la conductance parallèle  $G_p/\omega$  en fonction de  $\text{Log}(\omega)$  présentent une allure symétrique et sont caractérisées par un maximum bien défini qui semble être symétrique. Il y a un décalage de la position des pics vers les hautes fréquences quand la température augmente. L'amplitude des pics de ces courbes diminue progressivement lorsque la température augmente. Ceci peut être expliqué par une variation de la densité d'états d'interface.

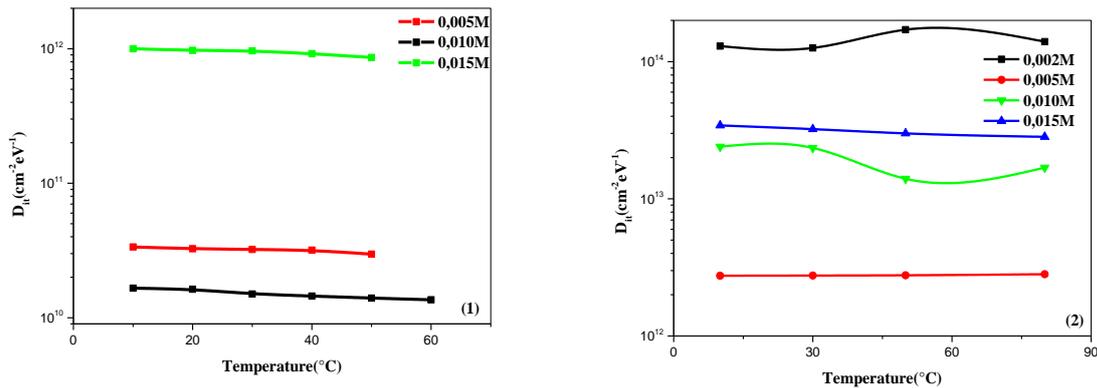


**Figure V.11 :** Variations de  $G_p/\omega$  en fonction de la fréquence de mesure pour différentes températures de mesure et différent  $C_{Cu}$  (1) :0.005M, (2) : 0.010M et (3) :0.015M pour les deux structures (a) : CZTS/ZnS et (b) :CZTS/CdS.

### V.3.1. La densité d'état d'interface :

Les cellules solaires à couches minces à titre d'exemple, FTO/CdS/CZTS/Au et FTO/ZnS/CZTS/Au sont constituées de plusieurs couches de différents semi-conducteurs et de métaux. Chaque matériau composant la cellule possède certaines propriétés physiques et chimiques, et chaque couche affecte les performances de la cellule d'une manière ou d'une autre.

Les couches de ces dispositifs peuvent provoquer des contraintes, des défauts, des états d'interface, et des centres de recombinaison de surface. De plus, nous pouvons considérer que ces défauts, du fait de leur très grand nombre, sont distribués de manière continue dans tout l'intervalle d'énergie du gap, avec une densité et sections de capture efficaces dépendantes de leurs niveaux d'énergie. Ces défauts sont quantifiés en utilisant la notion de densité d'états d'interface  $D_{it}(E)$ .



**Figure V.12 :** Variations de la densité ( $D_{it} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ ) des états d'interface en fonction de la température des deux structures :(1) : CZTS/ZnS et (2) : CZTS/CdS.

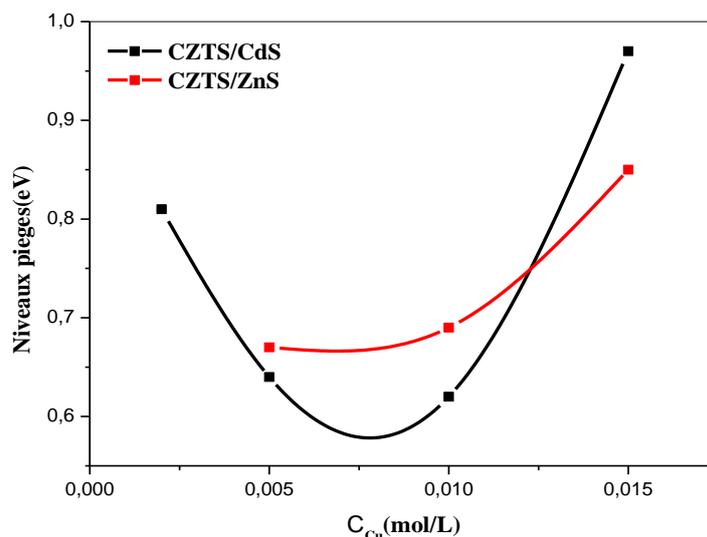
Ces états d'interface jouent un rôle important, le plus souvent néfaste dans le fonctionnement des dispositifs à semiconducteurs. C'est pour cela qu'on s'efforce à réduire leur densité le plus possible. Sur les Figures V.11 (1,2), nous avons rapportées les courbes expérimentales caractéristiques donnant les variations de la densité d'état d'interface  $D_{it}$  en fonction de la température pour les différentes concentrations du cuivre. On a constaté que la densité des états d'interface pour les deux structures est très élevée, variant entre  $10^{10}$ - $10^{12}\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$  et entre  $10^{12}$ - $10^{14}\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$  pour les structures CZTS/ZnS et CZTS/CdS respectivement, ce qui est susceptible d'affecter les caractéristiques électriques.

On observe, à la différence des structures CZTS/ZnS et CZTS/CdS, une extrême sensibilité à la nature de la couche tampon, d'après la Figure V.11 (1 et 2), on constate que ces états existent avec une densité élevée pour la structure CZTS/CdS. De même, la Figure V.11(1), montre que la densité est plus élevée pour une concentration de cuivre égale à 0.015M pour la structure CZTS/ZnS par contre elle est plus élevée pour la structure CZTS/CdS est pour une  $C_{\text{Cu}}$  de 0.002M et 0.015M.

Dans ce cas la couche interfaciale épaisse et fortement perturbée à cause de l'interdiffusion de CZTS avec le CdS. Ce résultat est similaire aux travaux réalisés sur les cellules solaires à base de CIGS, l'utilisation du CdS permet la diffusion de cadmium au niveau des lacunes de cuivre de la surface du CIGS, les deux atomes ayant la particularité d'avoir des rayons ioniques très proches ( $\text{Cd}^{2+}$  : 0,97 Å et  $\text{Cu}^+$  : 0,96 Å) [10]. Ceci permet notamment d'avoir un dopage du CIGS à l'interface couche tampon/absorbeur. Le phénomène inverse est également observé, puisque le cuivre contenu dans le CIGS diffuse facilement vers le CdS, menant à la formation d'une fine homo-jonction à l'interface CIGS/CdS [11]. Ces mécanismes d'interdiffusion sont connus pour leur impact favorable sur les performances et la stabilité des cellules CIGS. Cependant, pour les dispositifs basés sur l'hétérojonction CdS/CZTS, les auteurs [12,13], affirment qu'une densité des états d'interface de l'ordre de  $10^{13}\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$  est suffisante pour pincer le niveau de Fermi  $E_F$  à l'interface CdS/CZTS.

### V.3.2. Niveaux énergétiques des états d'interface :

Plusieurs études ont montré que le rôle des états d'interface avec une densité  $D_{it}$  est celui de centres de recombinaison ou de générations ou de pièges à électrons ou à trous [14-17]. Ces états d'interface sont donc à l'origine de plusieurs niveaux d'énergies dans la bande interdite du matériau.



**Figure V.13 :** La variation du niveau d'énergie en fonction de la concentration du cuivre pour les deux structures.

De ce fait, on classe la nature des défauts électriquement actifs, selon la position de leurs niveaux d'énergies dans la bande interdite du semi-conducteur, en deux types : types donneur et de types accepteurs [18]. La variation des niveaux d'énergie d'état d'interface en fonction de la concentration du cuivre est illustrée sur la Figure V.12. Les niveaux d'énergie des états d'interface dans la structure CZTS/ZnS varient dans la plage de 0,85 eV à 0,67 eV, qui semblent être similaires à ceux de la structure CZTS/CdS 0.64eV à 0.97eV. Les données détaillées sont présentées dans le Tableau V.3

CZTS/ZnS			CZTS/CdS	
$C_{Cu}(\text{mol/L})$	$D_{it}(\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1})$	Niveau d'énergie (eV)	$D_{it}(\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1})$	Niveau d'énergie(eV)
<b>0.005</b>	$3,22 \times 10^{10}$	0.67	$2.75 \times 10^{12}$	0.64
<b>0.010</b>	$1,50 \times 10^{10}$	0.69	$3.22 \times 10^{13}$	0.62
<b>0.015</b>	$9,66 \times 10^{11}$	0.85	$2.35 \times 10^{13}$	0.97

**Tableau V.3 :** Détails sur les états de pièges à l'interface CZTS/ZnS et CZTS/CdS.

La position énergétique réelle de ces états ne peut être déterminée avec exactitude. On observe que ces pièges en excès à la présence de deux pics de  $D_{it}$  dans la bande interdite des deux structures ( $E_c -0.67$  eV,  $E_c -0.85$ eV et  $E_c -0.62$  eV,  $E_c -0.97$ ) correspondant à des états d'interface en dessous de la bande de conduction. Ils jouent donc probablement un rôle important dans la fixation de la hauteur de barrière.

#### V.4. La caractéristique Courant/Tension sous éclaircissement:

La connaissance des caractéristiques photovoltaïques d'une cellule solaire est très importante car elle fournit de nombreuses informations relatives aux différentes caractéristiques de la cellule (tension de circuit ouvert  $V_{oc}$ ; courant de court-circuit  $J_{sc}$ ; le facteur de forme FF et le rendement  $\eta$ ).

Enfin, de ce travail nous avons tenté de caractériser les cellules réalisées. Des mesures  $I(V)$  sous éclaircissement ont été réalisées sur des cellules de  $1 \text{ cm}^2$ .

Le Tableau V.4, présente des différentes mesures ( $\eta$ ,  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF) en fonction de la concentration du cuivre pour les deux structures. La source de lumière utilisée est une lampe halogène. Le flux lumineux incident sur la cellule, de 650 Lux, a été mesuré à l'aide d'un luxmètre. L'effet photoélectrique est visible dans la caractéristique I-V ; le décalage vers le bas de la caractéristique I(V) est le comportement typique d'une cellule solaire sous éclairage. D'après les courbes des Figures V.14 et V.15, nous avons déduits les valeurs de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF et nous les avons rapportées sur le tableau V.4. On peut voir qu'il y a 2 ordres de grandeur, et plus, d'écart entre les deux structures. Pour les structures, on remarque que les valeurs de  $I_s$  ont tendance à diminuer légèrement lorsque la concentration du cuivre augmente. Cette baisse de  $I_s$  va dans le sens de l'augmentation de  $V_{oc}$  observée sous éclairage. Aussi le Tableau V.4, montre la diminution du facteur de forme (et donc du rendement) due à une résistance de contact croissante.

On parle souvent de rendement de conversion pour des cellules photovoltaïques, ce terme correspond à la capacité de la cellule à transformer l'énergie des photons incidents en courant. Il est défini comme le rapport entre la puissance maximale produite par la cellule et la puissance du rayonnement solaire qui arrive sur la cellule.

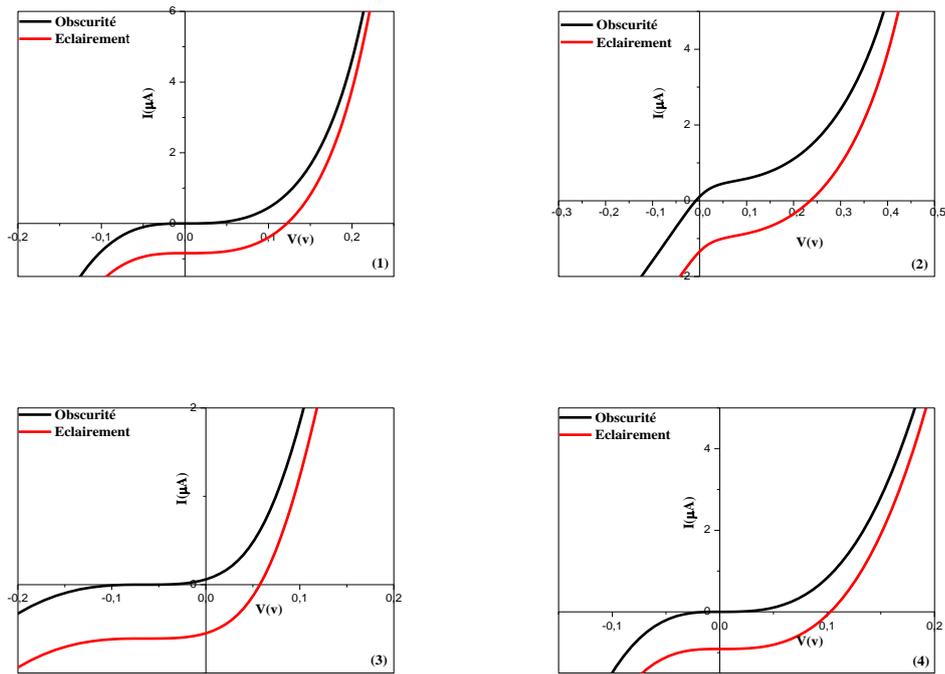
Si  $S$  est la surface de la cellule (en  $m^2$ ) et  $E$  est l'éclairement-irradiance-(en  $W/m^2$ ) le rendement énergétique s'écrit :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{reçue}} = \frac{V_{max} \times I_{max}}{\frac{\text{éclairement} \times S}{683}} = \frac{683 \times V_{max} \times I_{max}}{\text{éclairement} \times S} \quad (V.1)$$

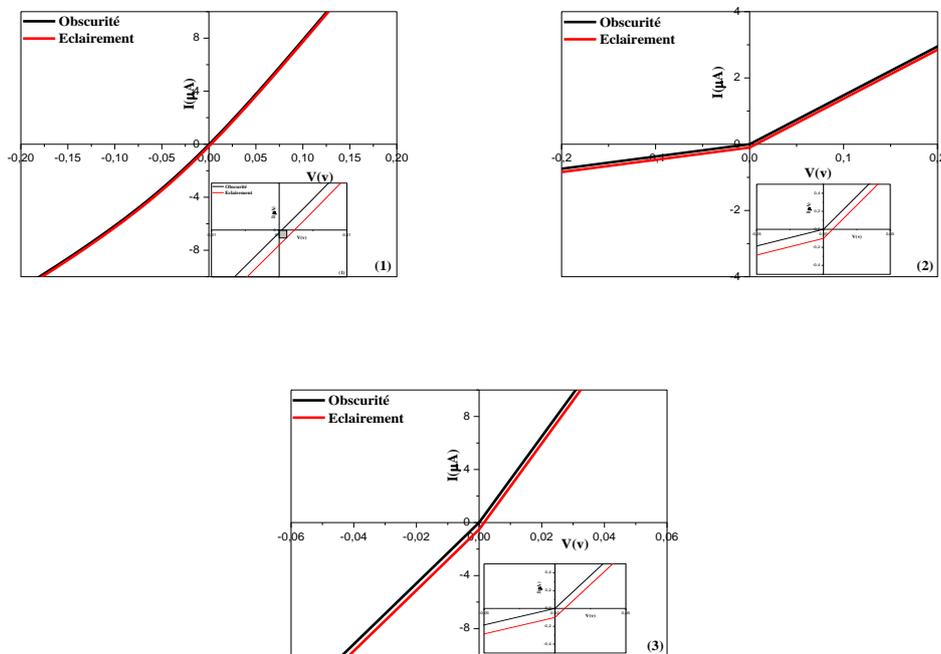
- L'intensité lumineuse : 650 Lux
- La surface éclairée :  $0.38.10^{-2} m^2$ .

$C_{Cu}(mol/L)$	CZTS/ZnS				CZTS/CdS			
	$I_{sc}(\mu A)$	$V_{oc}(mV)$	$\eta(\%)$	FF	$I_{sc}(\mu A)$	$V_{oc}(mV)$	$\eta(\%)$	FF
<b>0.002</b>	-	-	-	-	8,40	120	0,12	43
<b>0.005</b>	15	2,3	$5.0 \times 10^{-4}$	28	1,45	230	0,26	28
<b>0.010</b>	9,9	6,5	$1.0 \times 10^{-3}$	24	5,40	058	0,04	35
<b>0.015</b>	5.0	1,6	$1,5 \times 10^{-3}$	25	9,30	103	0,11	44

**Tableau V.4 :** Différentes mesures ( $\eta$ ,  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF) en fonction de la concentration du cuivre pour les deux structures.



**Figure V.14 :** Caractéristiques  $I(V)$  de l'hétérojonction CZTS/CdS/FTO à l'obscurité et sous éclairement pour différentes  $C_{cu}$  : (1) :0.002 M, (2) :0.005M,(3) :0.010M et (4) :0.015M.



**Figure V.15 :** Caractéristiques  $I(V)$  de l'hétérojonction CZTS/ZnS/FTO à l'obscurité et sous éclairement pour différentes  $C_{cu}$ : (1) :0.005M, (2) :0.010M et (3) :0.015M.

En effet, d'après la littérature [19], Dans le cas des cellules solaires à base de CZTS, les rendements records sont à 12,6% grâce à une méthode de dépôts successifs par spin-coating de solutions d'hydrazine comportant les précurseurs binaires  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{ZnSe}$ , ainsi que des chalcogènes S et Se purs. Ces dépôts sont ensuite recuits autour de  $540\text{ }^\circ\text{C}$  [20,21], tandis que les meilleurs rendements pour les techniques de co-pulvérisation ou de co-évaporation sous vide sont de l'ordre de 8 ou 9 %. Les rendements de conversion, obtenus dans des couches CZTS préparées par électrodéposition, sont de l'ordre de 7 % [22]. Cependant, ces rendements ( $\eta \sim 8\%$ ) restent largement inférieurs aux « références CdS », contrairement au cas des cellules à couche tampon ZnS. Malgré les propriétés prometteuses du CZTS alors que les prédictions théoriques prévoient un rendement de 31-33% [23]. Ceci est dû au défaut d'alignement dans les bandes de conduction du film CZTS et la couche tampon [24].

Dans notre cas la faible valeur du photocourant est due à la forte densité des états d'interface au niveau de la structure de la cellule et aussi à la présence de phase secondaire et le contact arrière en or utilisé dans notre étude. En effet, la nature du contact peut sérieusement affecter les performances de la cellule en augmentant la résistance série qui réduit considérablement le facteur de forme et par conséquent le rendement de la cellule. Le Molybdène (Mo) est le métal le plus couramment utilisé dans les cellules à base du CZTS malgré les réactions à l'interface Mo/CZTS [25-27] qui causent la formation de l'alliage  $\text{MoS}_2$ , et ce dernier peut augmenter la résistance série de la cellule.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif fixé dans ce travail est de réaliser une cellule solaire multicouche à base d'un matériau absorbeur quaternaire  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS), composé d'éléments abondants et peu toxiques, qui constitue un matériau prometteur pour l'avenir du photovoltaïque. Au niveau coût, les procédés de fabrication des cellules solaires CZTS par voie chimique sont très sollicités pour élaborer les couches minces à plusieurs composés, en particulier, la technique spray pyrolyse. Pour cela, notre choix a été porté sur l'utilisation de cette technique pour l'élaboration, à faible coût, des films minces entrant dans la confection de la cellule solaire de deuxième génération.

Dans un premier temps, nous avons élaboré et étudié, les effets des paramètres expérimentaux sur les propriétés des couches séparément : (FTO, CdS, ZnS et CZTS). Les paramètres qui étaient variés se résument aux : dopage en Fluor pour le FTO, la source de Cadmium (acétate et sulfate) pour la couche tampon CdS tandis que pour la couche absorbante CZTS, nous avons étudié la concentration du cuivre, le temps de dépôt, la température du substrat et le dopage avec des nanoparticules d'or.

Après leur élaboration, les films ont subi une série de caractérisations structurale, morphologique, optique et électrique par l'utilisation des moyens respectifs suivants : le diffractomètre des rayons X, la spectrométrie Raman, le microscope électronique à balayage, le spectrophotomètre UV-Visible et l'effet Hall (quatre pointes).

La concentration du cuivre dans le précurseur de CZTS a été variée selon les molarités  $M = 0.002 ; 0.005 ; 0.01$  et  $0.015$ . Dans le but d'étudier l'effet du temps de dépôt, chaque film est réalisé avec trois temps différents : 45 min, 60 min et 75 min. tout en fixant la même température de substrat, de  $280^\circ\text{C}$ , à l'ensemble de la série.

Les résultats de la caractérisation DRX montrent que, les films présentent la phase  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  sous sa structure kèsterite avec (112) comme axe de croissance préférée, ces résultats sont aussi confirmés par la spectroscopie Raman. On note que les spectres DRX des films déposés à 60 et 75 min, pour une concentration de cuivre de  $0.010\text{M}$ , présentent une seule phase dominante CZTS, accompagnée par la présence de très faibles pics correspondants aux phases secondaires ZnS et  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ . Nous avons constaté que la taille des cristallites est une fonction croissante de la concentration du cuivre dans la solution quel que soit le temps de dépôt, par conséquent on peut déduire que la richesse en cuivre contrôle la taille des cristallites.

La caractérisation optique de CZTS sur la gamme du visible 380 à 800 nm a montré que nos films sont opaques avec une valeur de la transmittance qui reste inférieure à 1 et 4% pour des temps de dépôt égale à 60 et 75min respectivement), ce qui traduit le caractère absorbant des couches CZTS. La valeur du gap varie de 1.2 à 1.69 eV. Cet élargissement du gap est probablement dû à la formation des phases secondaires ; à savoir la phase ZnS. Les valeurs du gap optique confirment que le CZTS est un candidat potentiel pour son utilisation comme couche absorbante dans les cellules solaires.

La variation de la conductivité électrique avec la concentration du cuivre a montré la forme d'une cloche, elle augmente avec la concentration du cuivre, passe par un maximum à  $C_{Cu}=0.010M$ , puis diminue. Les films obtenus avec une concentration de cuivre égale à 0.010M sont riches en Zn et pauvres en Cu (déficitaires en cuivre et sur-stœchiométriques en zinc). Cette composition est souhaitée pour l'amélioration du rendement des cellules solaires à base de CZTS.

Dans l'étude des effets de la température et du dopage aux nanoparticules d'or, nous avons trouvé que la cinétique de croissance du film passe par deux processus ou bien par deux types de réactions chimiques à basse et à haute température. La température de transition est sensiblement égale à 320 °C. A basse température l'énergie d'activation est invariable, égale à 0.16 eV, tandis qu'à haute température elle est de 0.28 eV et 0.18 eV pour les couches CZTS pur et CZTS :Au respectivement. Le dopage aux nanoparticules d'or (Au) diminue le gap optique qui est liée à l'introduction des niveaux profonds dans le gap et induit une diminution de l'énergie de la bande interdite. Le type de la conductivité électrique demeure du même type indépendamment des dopages réalisés (type p) mais sa valeur s'améliore d'un ordre de grandeur avec le dopage aux nanoparticules d'or. Du point de vue structural, nous avons noté que l'augmentation de la température du substrat favorise la formation de CZTS monophasé avec la disparition des phases secondaires. Egalement, l'incorporation des nanoparticules d'or dans le CZTS réduit la formation des phases secondaires et ne présente qu'un seul pic intense de diffraction, d'orientation préférentielle suivant la direction (112). Nous avons noté également que la taille des cristallites augmente avec la température du substrat.

La deuxième partie présente les résultats des hétéro-structures réalisées à base de la couche absorbante CZTS. Ces structures sont formées par des empilements de couches minces CZTS/CdS/FTO et CZTS/ZnS/FTO. Les couches minces CZTS, ZnS et FTO sont toutes préparées par la méthode spray ultrasonique ; par contre la couche CdS est préparée par bain chimique (CBD). Le dépôt d'or, jouant le rôle de contact arrière, est réalisé par pulvérisation DC. L'analyse I(V) des deux hétérostructures réalisées CZTS/CdS et CZTS/ZnS a montré un comportement redresseur.

La caractéristique photovoltaïque est représentée avec la variation de la concentration du cuivre pour les deux cas de la couche tampon. De plus, une importante variation de la résistance en série et du courant de saturation a été observée, celle-ci étant corrélée au FF et au  $J_{sc}$ . Cependant, la cause de ces variations de  $R_s$  et  $I_s$  présente encore des zones d'ombre. Elle est en partie liée à l'augmentation de la concentration du cuivre qui réduit les défauts comme des sites vacants du Cu ou l'antisite  $Zn_{Cu}$ , mais les écarts de tendance montrent que ce n'est pas la seule explication. L'influence des joints de grains qui augmentent le courant d'obscurité ainsi que la résistance série. La connaissance de l'énergie d'activation, déduite à partir du courant de saturation nous informe sur le processus impliqué, le mécanisme prépondérant en polarisation directe dans les structures est l'effet thermoïonique ainsi que par l'effet tunnel à travers les défauts localisés dans la bande interdite pour la structure CZTS/CdS avec une concentration du cuivre de 0.015M. La valeur du facteur d'idéalité varie entre 1.50-2.70, et les valeurs élevées de  $n$  indiquent que d'autres mécanismes de transport des charges interviennent, ou que les résistances parasites se manifestent.

L'effet photoélectrique a été observé dans la structure CZTS /CdS et CZTS/ZnS à travers le tracé des caractéristiques  $I(V)$  à l'obscurité et sous éclairage. Les performances de la cellule réalisée, en l'occurrence le courant de court-circuit ; la tension de circuit ouvert, le rendement obtenues sont médiocres. Les performances maximales, avec un rendement supérieur de plus de 0.26%, ont été obtenues pour  $C_{Cu}=0.005M$  pour la structure CZTS/CdS. L'ensemble des auteurs ont noté ce faible rendement de conversion dans les cellules à base du CZTS. Nous avons expliqué ceci en termes de désaccord dans l'alignement des bandes et la présence de forte densité des états à l'interface CZTS/CdS qui varie entre  $10^{12}$ - $10^{14} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$  pour les structures étudiées.

---

# Références Bibliographiques

---

## Références bibliographiques

---

### L'INTRODUCTION GENERALE

---

- [1] M. Bouafia, L. Deblaoui, « Modélisation et simulation d'une cellule solaire en couche mince à base de diséléniure de Cuivre, d'Indium et de Gallium », Mémoire de Master. Université de Ourgla, Algérie, (2012).
- [2] V. Fthenakis, *MRS Bull.*, 37(2012)425–430.
- [3] V. Fthenakis, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 13(2009)2746–2750.
- [4] Greenpeace; EPIA. *Solar Generation V*-(2008).
- [5] USGS. *Indium statistics and information*. USGS minerals information, (2010).
- [6] L. Choubrac, « Cristallochimie de composés dérivés de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  pour des applications photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Université de Nantes, France, (2014).
- [7] C. J. Persson, *Appl. Phys.*, 107(2010)053710.
- [8] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, S.-H. Wei, *Appl. Phys. Lett.*, 94(3)(2009)041903–041903.
- [9] M. Grossberg, J. Krustok, J. Raudoja, K. Timmo, M. Altsaar, T. Raadik, *Thin Solid Films*, 519(2011)7403–7406.
- [10] W. Shockley, H. J. J. Queisser, *Appl. Phys.*, 32(1961)510–519.

## CHAPITRE I

---

- [1] C. Honsberg, Bowden. *Photovoltaics: Devices, Systems and Applications [CDROM]*. Sydney (Aus): Univ. of New South Wales, (1998).
- [2] Th. Desrues, “Développement de cellules photovoltaïques à hétérojonctions silicium et contact en face arrière”, Thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France, (2009).
- [3] Kh. Djeriouat, “Optimisation du rendement des cellules photovoltaïques à hétérojonctions: GaInP/GaA”, Mémoire de Magister, Université de Abou-Bakr Belkaïd-Tlemcen, Algérie, (2011).

- [4] Document, 'Bilan Energétique National de l'Année 2005', Ministère de l'Energie et des Mines, Direction des Energies Nouvelles et Renouvelables, 2006.
- [5] Edmond Becquerel, « Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence rayons solaires », C.R. Acad. Sci. 9(1839)561.
- [6] M.Belarbi, "Modélisation des paramètres électriques d'une cellule solaire sensibilisée par colorant ", Université de Abou-Bakr Belkaïd-Tlemcen, Algérie, (2013).
- [7] A.de.Kergmeaux, 'Synthèse de nouveaux types de nanocristaux semi-conducteurs pour application en cellules solaires', Université de Grenoble, France, (2012).
- [8] N.Oleksiy, 'Simulation, fabrication et analyse de cellules photovoltaïques à contacts arrières interdigités', Thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France, (2005).
- [9] S.Toumi, "Etude des composants électroniques (cellules solaires, diodes Schottky) en utilisant les algorithmes génétiques et le langage VHDL AMS", Thèse de Doctorat, Université de Sétif, Algérie, (2012).
- [10] S.Martinuzzi, O.Plais, M.Pasquinelli, and F.Ferrazza, The European physical Journal Applied Physics, 32(2005)187-192.
- [11] A.Ricaud, 'Photopiles solaires. Lausanne, Suisse: Presse polytechniques et Universitaires romandes, (1997)332.
- [12] J.Szlufcik et al, 'Low-cost industrial technologies of crystalline Silicon solar cells', Proc.of the IEEE, 85(5)(1997)711-729.

## CHAPITRE II

---

- [1] D. Chaplin, C. Fuller, G. Pearson, J. Appl. Phys, 25(1954)676.
- [2] M.A.Green, A.W.Blakers, C.R.Osterwald, J.Appl.Phys, 58(1985)676; b) D.J.Friedman, S.R.Kurtz, K.A.Bertness, A.E.Kibbler, C.Kramer, J.M.Olson, D.L.King, B.R.Hansen, J.K.Snyder, Prog.Photovolt., 3(1995)47.
- [3] G.Masson, M.Latour, M.Rekinger, I.T.Theologitis, and M.Papoutsis. Global Market Outlook for photovoltaics. Technical report, EPIA, (2013).
- [4] W.U.Huynh, J.J.Dittmer, A.P.Alivisatos, Science, 295(2002)2425; b) B. Sun, E.Marx, N. C. Greenham, Nano Lett, 3(2003)961.
- [5] J. Bouclé, J. Ackermann, Polym. Int, 61(2012)355.
- [6] Solarmer, Site Internet 2010.

- [7] K.L.Chopra, P.D.Paulson and V.Dutta, Thin-film solar cells: an overview. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 12(2-3), 69, (2004).
- [8] U.Rau, P.O.Grabitz, and J.H.Werner, Applied Physics Letters, 85(24) :6010,(2004).
- [9] JCPDS Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> powder diffraction file No.2-0575.
- [10] T.Maeda, S.Nakamura, T.Wada, Mater.Res.Soc.Symp.Proc, (2009)1165.
- [11] S.R.Hall, J.T.Szymanski, J.M.Stewart, Com.Mineral, 16(1978)131.
- [12] M.D.Regulacio, C.Ye, S.H.Lim, M.Bosman, E.Ye, S.Chen, Q.H.Xu, M.Y.Han, Chem .Eur.J, 18(2012)3127.
- [13] R. Nitsche, D. F. Sargent, P. Wild, J.Cryst.Growth, 1(1967)52–53.
- [14] S.Schorr, H.J.Hoebler, and M.Tovar, European Journal of Mineralogy, 19(1)(2007)65-73.
- [15] S.Y.Chen, et al, Applied Physics Letters, 94(4)(2009).
- [16] X.Lu, Z.Zhuang, Q.Peng, Y.Li, Chem.Comm, 47(2012)3141.
- [17] S.Schorr, Sol.Energ.Mater.Sol.Cells, 95(2011)1482.
- [18] K.Ito, T.Nakazawa, Jpn.J.Appl.Phys, 27(1988)2094.
- [19] K.Wan, O.Gunawan, T.Todorov, B.Shin, S.J.Chey, N.A.Bojarzuk, D.Mitzi, S.Guha, pl.Phys.lett, 97(2010)143508.
- [20] S.Chen, J.Yang, X.G.Cong, A.Walsh, S.wei, Phys.Rev.B81(2010)245204.
- [21] H.Flammersberger, « Experimental study of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films for solar cells », Teknikvenskaper, Dpt.Engineering sciences, Examensarbete (2010).
- [22] H.Katagiri, K.Jimba, S.Yamada, T.Kamimura, W.S.Maw, T.Tukano, T.Ito, T.Motohior, Appl.Phys, Express1(2008)041201.
- [23] T.Kobayashi, K.Jimbo, K.Tsuchida, S.Shinod, T.Oyanagi, H.Katagiri, Jnp.J.Appl ,44(2005)783.
- [24] R.Wagner, H.D.Wiemhofer, J.Phys.Chem.Solids, 44(1983)801.
- [25] C.Wu, Z.Hu, C.Wang, H.Sheng, J.Yang, Y.Xie, Appls. Phys. Letts, 91(2007)143 104.
- [26] R.Schun, A.Holzing, S.Jost, R.Hock, T.Voss, J.Schulze, A.Kirbs, A.Ennaoui, M.LuxSteiner, A.Weber, I.Kotschau, H.W.Schock, Thin Solid Films, 517(2009)2465.
- [27] H.Yoo, J.Kim, Sol.Energ.Mater.Sol cells, 95(2010)239.
- [36] N.Naghavi, D.Abou-Ras, N.Allsop, N.Barreau, S.Bücheler, A.Ennaoui, C.H.Fischer, C.Guillen, D.Hariskos, J.Herrero, R.Klenk, K.Kushiya, D.Lincot, R. Menner, T.Nakada, C.Platzer-Björkman, S.Spiering, A.N.Tiwari, T.Törndahl, Prog.Photovol:Res. Appl, 18(2010) 411-433.

- [37] K.Ellmer, A.Klein, B.Rech, « Transparent Conductive Zinc Oxide », Academic Press, (2007)1-229.
- [38]P.Boulanger, D.Desmettre, « Les trois voies de l'énergie solaire », L'énergie Solaire, CLEF S CEA, N°44, (2001)25-37.
- [39]J.J.Scragg,D.M.Berg,P.J.Dale, J.Electroanal.chem, 646(2010)52.
- [40]A.Ennaoui, M.Lux-Steiner, A.Weber, D.Abou Ras,I.Kotschau, H.W.Schock, R.Schurr, A.Holzing, S.Jost, R.Hock, T.Voss, J.Schulze, A.Kirids,Thin Solid Films,517(2009)2511.
- [41]S.Ahmed, K.B.Reuter, O.Gunawan, L.Guo, L.T.Romankiw, H.Deligianni, Adv Energy Mater, 2(2012)253.
- [42] A.Wangperawong, J.S.King.M.Herron, B.P.tron, K.Pangan-OKimoto, S.F.Bent, Thin Solid Films, 519(2011)2488.
- [43] S.S.Mali, P.S.Shinde, C.A.Betty, P.N.Bhosale, Y.W.Oh, P.S.Patil, J.Phys. Chem Solid, 73(2012)735.
- [44] N.M.Shinde,D.P.Dubal,C.D.Lokhande, J.H.Kin,J.U.Moon,Mater,Res.Bull,47(2012)302.
- [45] Z.Su, C.yan, K.Sun, Z.Han, F.Liu, J.Liu, Y.Lai, J.Li, Y.Liu, appl.Surf.Sci, 258 (2012)7678.
- [46] N.Nakayama, k.Ito, Appl.Surf.Sci, 92(1996)171.
- [47] N.Kaùoun, H.Bouzouita, B.Rezig, Thin Solid Films, 515(2007)5949.
- [48] V.G.Rajeshmon, C.S.Kartha, K.P.Vijayakumar, T.Sanjeeviraja, T.Abe, Y.Kashi -waba, Sol.Energy, 85(2011)249.
- [49] Y.B.Kumar, G.S.Babu, P.U.Bhaskar, U.S.Raja,sol.Energy.Mat.Sol.Cells, 93(200 9)1230.
- [50] Y.B.Kumar, P.U.Bhaskar, G. S.Raja, Phys.Status Solidi A, 207(2010)149.
- [51] Q.Chen, S.Cheng, S.Zhuang, X.Dou, Thin Solid Films, 520(2012)6256.
- [52]C.Steinhausen, M.G.Panthani,V.Akhavan, B.Goodfellow, B.Koo,B.A.Korgel, J.Am.Chem. Soc, 131(2009)12554.
- [53] Q.Guo, H.W.Hillhouse, R.Agrawal, J.Am.Chem.Soc, 313(2009)11672.
- [54] Z.Zhou, Y.Wang, D.Xu, Y.Zhang, Sol.Energ.Mat.Sol.Cells, 94(2010)2042.
- [55] K.Tanaka, N.Moritake, H.Uchiki, Sol.Energ.Mat.Sol.Cells, 91(2007)1199.
- [56] Y.Miyamoto, K.Tanaka, N.Moritake, H.Uchiki, Jpn.J.Appl.Phys, 47(2008)596.
- [57] K.Tanaka, N.Moritake, M.Oonuki, H.U'chiki, Jpn.J.Appl.Phys, 47(2008)598.
- [58] K.Tanaka, M.Oonuki, N.Moritake, H.Uchiki, Sol.Energ.Mat.Sol.Cells, 93(2009) 583.
- [59] N.Moritake, Y.Fukui, M.Oonuki, K.Tanaka, H.Uchiki, Phys.Status Solidi, C6(2009) 1233.
- [60] K.Tanaka, Y.Fukui, N.Moritake, H.Uchiki, Sol.Energ.Mat.Sol.Cells , 95(2011)838.

- [61] K.Maeda, K.Tanaka, Y.Nakano, Y.Fukui, H.Uchiki, *Jpn.J.Appl.Phys*, 50(2011) 05FB09.
- [62] K.Maeda, K.Tanaka, Y.Fukui, H.Uchiki, *Sol.Energ.Mat.Sol.Cells*, 95(2011) 2855.
- [63] J.S.Seol, S.Y.Lee, J.C.Lee, H.D.Nam, K.H.Kim, *Sol.Energy Mater, Sol.Cells*, 75(2003) 155–162.
- [64] H.Yoo and J.H.Kim, *Thin Solid Films*, 518(2010)6567–6572.
- [65] S.Wagner and P.M.Brfdenbaugh, *J.Crystal Growth*, 39(1977)151.
- [66] K.Ito and T.Nakazawa.Sydney, Australia : s.n., *Proc.4th Int.Conf.on ‘Photovoltaics science and engineering’*, (1989)341.
- [67] H.Katagiri, N.Sasaguchi, S.Hando, S.Hoshino, J.Ohashi and T.Yokota, *Sol.Energy Mater. Sol. Cells*, 49(1997)407.
- [68] 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*, (1999)647,
- [69]H.Katagiri,K.Saitoh, T.Washio, H.Shinohara, T.Kurumadani and S.Miyajima, *Sol.Energy Mater.Sol.Cells*, 65(2001)141.
- [70] H.Katagiri, N.Ishigaki, T.Ishida and K.Saito., *Jpn.J.Appl. Phys*, 40(2001)500.
- [71] H.Katagiri, K.Jimbo, K.Moriya and K.Tsuchida.Osaka, Japan: s.n, *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, (2003)2874.
- [72]K.Jimbo, R.Kimura, T.Kamimura, S.Yamada, W.Maw, H.Araki, K.Oishi and H. Katagiri, *Thin Solid Films*, 515(2007)5997.
- [73] H.Araki, A.Mikaduki, Y.Kubo, T.Sato, K.Jimbo, W.Maw, H.Katagiri, M.Yamazaki, K.Oishi and A.Takeuchi, *Thin Solid Films*, 517(2008)1457.
- [74] K.Moriya, K.Tanaka and H.Uchiki, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 47(2008) 602.
- [75] K.Moriya, K.Tanaka and H.Uchiki, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 46(2007)5780.
- [76] H.Araki, Y.Kubo, A.Mikaduki, K.Jimbo, W.Maw, H.Katagiri, M.Yamazaki, K. Oishi and A.Takeuchi, *Sol.Energy Mater.Sol.Cells*, 93(2009)996.
- [77] H.Araki, Y.Kubo, K.Jimbo, W.Maw, H.Katagiri, M.Yamazaki, K.Oishi and A. Takeuchi, *Phys.Status Solidi (c)*, 6(2009)1266.
- [78] A.V.Moholkar, S. S.Shinde, A.R.Babar, K.U.Sim, Y.B.Kwon, K.Y.Rajpure, P.S. Patil, C.H.Bhosale and J.H.Kim, *Solar Energy*, 85(2011)354.
- [79] A.V.Moholkar, S.S.Shinde, A.R.Babar, K.U.Sim, H.K.Lee, K.Y.Rajpure, P.S.Patil, C.H.Bhosale and J.H.Kim, *J.Alloys Compd.*, 509(2011)7439.
- [80] B.A.Schubert, B.Marsen, S.Cinque, T.Unold, R.Klenk, S.Schorr and H.W. Schock, *Prog.Photovolt.Res.Appl.*, 93(2011).

- [81] N.Mamose, M.T.Htay, T.yudasaka, S.Igarashi, T.Seki, S.Iwano, Y.Hashimoto and K.Ito, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 50(2011)01BG09.
- [82] R.B.V.Chalapathy, G.S.Jung and B.T.Ahn, *Sol.Energy Mater.Sol.Cells*, 95(2011)3216.
- [83] X.Xin, M.He, W.Han, J.Jung and Z.Lin, *Angew.Chem.Int.Ed.*, 50(2011) 11739.
- [84] T.Washio, T.Shinji, S.Tajima, T.Fukano, T.Motohiro, K.Jimbo and H.Katagiri, *J. Mater.Chem.*, 22(2012)4021.
- [85] A.V.Moholkar, S.S.Shinde, G.L.Agawane, S.H.Jo, K.Y.Rajpure, P.S.Patil, C.H. Bhosale and J.H.Kim, *J.Alloys Compd.*, 544(2012)145.
- [86] S.S.Mali, B.M.Patil, C.A.Betty, P.N.Bhosale, Y.W.Oh, S.R. Jadkar, R.S.Devan, Y. R.Ma and P.S.Patil, *Electrochim. Acta*, 66(2012)216.
- [87] K.Woo, Y.Kim and J.Moon, *Energy Environ. Sci.*, 5(2012)5340.
- [88] R.N.Bhattacharya and J.Y.Kim, *The open Surface Science Journal*, 4(2012)19.
- [89] M.Patel, I.Mukhopadhyay and A.Ray, *J.Phys.D: Appl.Phys.*45(2012)445103.
- [90] S.Das, C.Frye, P.G.Muzykov and K.C.Mandal, *ECS transactions*, 45(2012)153.
- [91] J.W.Cho, A.Ismail, S.J.Park, W.Kim, S.Yoon and B.K.Min, *ACS Appl.Mater. Interfaces*, 5(2013)4162.
- [92] P.A.Fernandes, P.M.P.Salome, A.F.Sartori, J.Malaquias, A.F.da Cunha, B. Schubert, J.C.Gonzalez and G.M.Ribeiro, *Sol.Energy Mater.Sol.Cells*, 115(2013)157.
- [93] M.G.Sousa, A.F.da Cunha, P.M.P.Salome, P.A.Fernandes, J.P.Teixeira and J.P. Leitao, *Thin Solid Films*, 535(2013)27.
- [94] M.Patel, I.Mukhopadhyay and A.Ray., *Semicond.Sci.Technol* .28(2013)055001.
- [95] M.E.Rodriguez, M.Placidi, O.V.Galan, V.Izquierdo-Roca, X.Fontane, A.Fairbrother, D.Sylla, E.Saucedo and A.P.Rodriguez, *Thin Solid Films*, 535(2013)67.
- [96] B.Shin, O.Gunawan, Y.Zhu, N.A.Bojarczuk, S.J.Chey and S.Guha, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 21(2013)72.

## CHAPITRE III

---

- [1] C.Geoffroy, G.Campet, F.Menil, J.Portier, J.Salardenne, and G.Couturier, *Active and Passive Electronic Components*, 14(1991)111.
- [2] B.Thangaraju, *Thin Solid Films*, 402(2002)71.
- [3] E.Elangovan and K.Ramamurthi, *Applied Surface Science*, 249(2005)183.

- [4] H.Kim, G.P.Kushto, R.C.Y.Auyeung, and A.Piqué, *Appl.Phys.A* 93(2008)521.
- [5] T.Kawashima, T.Ezure, K.Okada, H.Matsui, K.Goto, and N.Tanabe, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* ,164(2004)199.
- [6] W.-H.Baek, M.Choi, T.-S.Yoon, H.H.Lee, and Y.-S.Kim, *Applied Physics Letters* 96 (2010)133506.
- [7] Y.B.Kishore Kumar, G.Suresh Babu, P.Uday Bhaskar and V.Sundara Raja, *Sol.Energy Mater.Sol.Cells*, 93(2009)1230.
- [8] Y.B.Kishore Kumar, G.Suresh Babu, P.Uday Bhaskar and V.Sundara Raja, *Phys.Status Solidi (a)*, 206(2009)1525.
- [9] Y.B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar, G. Suresh Babu and V. Sundara Raja, *Phys. Status Solidi (a)*, 207(2010)149.
- [10] Y.Arba, M.Rafi, B.Hartiti, A.Ridah and P.Thevenin, *M.J.Condensed Matter*, 13 (2011)100.
- [11] B.Uma Maheswari and V.Senthil Kumar, *American Journal of Advanced Scientific Research*, 1(2012)257.
- [12] M.Patel, I.Mukhopadhyay and A.Ray, *J.Phys. D: Appl.Phys.*, 45(2012)445103.
- [13] S.Huang, W.Luo and Z.Zou, *J.Phys. D: Appl.Phys.*, 46(2013)235108.
- [14] Z.Seboui, Y.Cuminal and N. K.Turki, *J.Renewable SustainableEnergy*, 5(2013)023113.
- [15] N.M.Shinde, R.J.Deokate and C.D.Lokhande, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100(2013)12.
- [16] G.Gurieva, M.Guc, L.I.Bruk, V.Izquierdo-Roca, A.P.Rodriguez, S.Schorr and E.Arushanov, *Phys.Status Solidi (c)*, (2013)1.
- [17] A.K.Sharma and P.Rajaram, *Material Science and Engineering B*,172(2010)37.
- [18] D.Y.Lee and J.Kim, *Thin Solid Films*, 518(2010) 6537.
- [19] A.Goossens and J.Hofhuis, *Nanotechnology*, 19(2008) 424018.
- [20] N.Kamoun, H.Bouzouita and B.Rezig, *Thin Solid Films*, 515(2007) 5949.
- [21] M.Aono, K.Yoshitake and H.Miyazaki, *Phys.Status Solidi (c)*,(2013)1.
- [22] C.Roger, « Développement de cellules photovoltaïques à base de CIGS sur substrats métalliques », Thèse de Doctorat, Université de GRENOBLE, (2013).
- [23] T.Ben Nasr, N.Kamoun, M.Mnari, A.Belhadj Amara, and J.Bonnet, *Phys.Chem.News*, 27(2006) 82-86.
- [24] L.A.Goodman, *RcA, Rev* 35(1974)613.
- [25] C.M.Lampert, *Sol. Energy. Mater*, (1981)6-11.
- [26] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Ablation\\_laser](http://fr.wikipedia.org/wiki/Ablation_laser).

- [27] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet> \o "Ultraviolet".
- [28] A.-J.Cheng,M.Manno,A.Khare,C.Leighton, S.A.Campbell, E.S.Aydil, J.ac.Sci.Technol. A, 29(2011)051203.
- [29] P.A.Fernandes, P.M. P.Salomé, A.F.da Cunha, Thin Solid Films, 517(2009)2519–2523.
- [30] P.A.Fernandes, P.M.P.Salomé, and A.F.da Cunha, Journal of Alloys and Compounds ,509(28) (2011)7600–7606.
- [31] X.Fontané, L.Calvo-Barrio, V.Izquierdo-Roca, E.Saucedo, A.Pérez-Rodríguez, J.R.Morante, D.M.Berg, P.J.Dale, S.Siebert, Appl.Phys Lett., 98(2011)181905.
- [32] T.Gürel, C.Sevik, T. Çağın, Phys. Rev.B, 84(2011)205201.
- [33] A.Khare, B.Himmetoglu, M.Johnson, D. J.Norris, M.Cococcioni, E. S.Aydil, J.Appl. Phys., 111(2012)083707–083709.
- [34] A.Khare, B.Himmetoglu ,M.Cococcioni, E.S.Aydil, J.Appl.Phys, 111(2012)123704.
- [35] A.Walsh, Sh.Chen, S.H.Wei, and X.G.Gong, Advanced Energy Materials, 2(4)(2012) 400–409.
- [36] M.Grossberg, J.Krustok, J.Raudoja, K.Timmo, M.Altosaar, and T.Raadik, Thin Solid Films, 519(21)(2011)7403–7406.
- [37] M.Dimitrievska, G.Gurieva, H.Xie, A.Carrete, A.Cabot,E.Saucedo, A.P.Rodríguez, S.Sc-horr, and V.I.Roca. Journal of Alloys and Compounds, 628(2015)464–470.
- [38] A.Fairbrother, E.G.Hemme, V.I.Roca, X.Fontané, A .Fabián. P.Agudelo, O.V.Galán, A. P.Rodríguez, and E.Saucedo, Journal of the American Chemical Society, 134(19)(2012) 8018–8021.
- [39] Louise S. Price, Ivan P. Parkin, Amanda M. E. Hardy, Robin J. H. Clark, Thomas G.Hibbert, and Kieran C. Molloy,Chemistry of Materials, 11(7)(1999)1792–1799.
- [40] P.A.Fernandes, P.M.P.Salomé, and A.F.da Cunha, physica status solidi (c), 7(3-4)(2010) 901–904,.
- [41] L.S.Price, I.P.Parkin, A.M.E.Hardy and R.J.H.Clark,Chem. Mater., 11(7) (1999)1792-1799.
- [42] S.S.Hegedus and W.N.Shafarman. Thin-film solar cells : device measurements and analysis. Progress in Photovoltaics : Research and Applications,12(23) : (2004)155–176.
- [43] V.Nadenau, U.Rau, A.Jasenek, et H.W.Schock, J.Appl.Phys., 87(1)(2000)584.
- [44] O.Kluth, B.Rech,Thin Solid Films, 351(1999)247–253.
- [45] J.H.Werner et H.H.Guttler, J.Appl.Phys., 69(3)(1991)1522-1533.
- [46] E.H.Nicollian, J.R.Brews, MOS Physics and Technology, Willey Interscience Publication, USA, (1982).

[47] J.Werner, K.Ploog, H.J.Queisser, *Phys.Rev.Lett*, Vol (57), August (1986)1080-1083.

[48] K.K.Hung, Y.C.Cheng, *J.App.Phys*, 62(1987)4204-4211

## CHAPITRE IV

---

[1] N.Koteeswara Reddy, K.T.Ramakrishna Reddy, *Solid-State Electronics*, 49(2005)902-906.

[2] A.V.Moholkar et al *Journal of Alloys and Compounds*, 509(2011)7439-7446.

[3] V.G.Rajeshmon, « Prospects of sprayed CZTS thin film solar cells from the perspective of material characterization and device performance », Thèse de Doctorat, Université de Cochin- 682 022, Kerala, India, (2013).

[4] Norio Nakayama, Kentaro Ito *Applied Surface Science*, 92(1996)171-175,

[5] H.Katagiri, *Thin Solid Films*, 426(2005) 480-481.

[6] K.Tanaka, N.Moritake, M.Oonuki and H.Uchiki, *Jpn.J.Appl.Phys*, 47(2008)598.

[7] T.Ben Nasr, N.Kamoun, M.Mnari, A.Belhadj Amara, and J.Bonnet, *Phys.Chem.News* 27(2006) 82-86.

[8] K.Ito and T.Nakazawa, *Jpn.J.Appl.Phys*, 27(1988) 2094-2097.

[9] H.Katagiri, K.Jimbo, S.Yamada, T.Kamimura, W.S.Maw, T.Fukano, T.Ito, T.Motohiro, *Appl.Phys.Express* 1, 041201(2008)2.

[10] W.Daranfed, M.S.Aida, A.Hafdallah, H.Lekiket, *Thin Solid Films*, 518 (2009) 1082-1084.

[11] S.Schorr, V.Riede, D.Spemann, *Journal of Alloys and Compounds*, 414(2006)26-30.

[12] T.Todorov, M.Kita, J.Carda, P.Escribano *Thin Solid Films*, 517(2009)2541-2544.

[13] R.Mariappan, T.Mahalingam, V.Ponnuswamy, *Optik* ,122 (2011)2216.

[14] I.Olekseyuk, I.Dudchak, L.Piskach, *Journal of Alloys and Compounds*, 368(2004)1351-43.

[15] R.B.V.Chalapathy, G.S.Jung, B.T.Ahn, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95(2011) 3216-3221

[16] R.Schurr, A.Holzing, S.Jost, R.Hock, T.Voss, J.Schulze, A.Kirbs, A.Ennaoui, M.Steiner, A.Weer, I.K.chau, H.W.Schock, *Thin Solid Films* ,517(2009)2465-2468.

[17]T.Maeda, S.Nakamura and T.Wada, *Mater. Res. Soc.Symp.Proc.*1165, 1165(2009)M04-03.

- [18] Pranab Sarker, Mowafak M.Al-Jassim, and Muhammad N.Huda Journal of Applied Physics 117, 035702 (2015)10.
- [19] Aron Walsh, Shiyu Chen, Su-Huai Wei, and Xin-Gao Gong. Advanced Energy Materials, 2(4) (2012)400-409,
- [20] Dumitru Dumcenco et Ying-Sheng Huang, Optical Materials, 35(3)(2013)419–425.
- [21] H. Yoo and J. Kim, Sol.Energy Mater. Sol. Cells, 95(2011)239.
- [22] P.A.Fernandes, P.M.P.Salome and A.F.da Cunha, Semicond.SciTechnol, 24(2009) 105013.
- [23] P.A.Fernandes, P.M.P.Salome and A.F.da Cunha,Thin Solid Films, 517(2009)2519.
- [24] P.A.Fernandes, P.M.P.Salome and A.F.da Cunha, Phys. Status Solidi (c), 7(2010)901.
- [25] H.Yoo and J.Kim, Thin Solid Films, 518(2010)6567.
- [26] S.M.Bhosale, M.P.Suryawanshi, J.H.Kim, A.V.Moholkar, Int.Cream, 41(2015)8299-8304.
- [27] N.M.Shinde, R.J.Deokate, C.D.J.Lokhande, Anal. Appl. Pyrol., 100(2013)12-16.
- [28] K.Tanaka, Y.Fukui, N.Moritake, H.Uchiki, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 95(2011)838-842.
- [29]S.W.Shin,S.M.Pawar,C.Y.Park,J.H.Yun,J.H.Moon,J.H.Kim,J.Y.Lee, Sol.Energy Ma - ter.Sol.Cells,95(2011)3202-3206.
- [30]C.Y.Peng,T.P.Dhokal,S.Garner,P.Cimo,S.Lu,C.R.Westgate, Thin Solid Films, 562(2014)574-577.
- [31]K.Tanaka,Y.Fukui,N.Moritake,H.Uchiki, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 95(2011)838-842.
- [32] S.Y.Chen, L.W.Wang, A.Walsh, X.G.Gong, S.H.Wei, Appl. Phys. Lett. 2012.
- [33] C.Malerba, F.Biccary, C.L.A.Ricardo, M.Valentini, R.Chierchia, M.Muller, A.Santoni, E.Esposito, P.Mangiapane, P.Scardi, et al. J.Alloys Compd,582(2014)528-534.
- [34] C.H.Ruan, C.C.Huang,Y.J.Lin, G.R.He, H.C.Chang, Y.H.Chen,Thin Solid Films , 550(2014)525-529.
- [35]V.Kosyak, M.A.Karmarkar, M.A.Scarpulla, Appl. Phys. Lett. 2012.
- [36] Thibaut MARTINI, « Etude de la formulation d'encre à base de précurseurs Cu, Zn, Sn, Set du recuit de cristallisation pour le dépôt hors vide de la couche actived'une cellule photovoltaïque », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble-France, (2015).
- [37]H. Park,Y.H.Hwang,B.S.Bae ,J.Sol-GelSci. Technol. 65(2013)23-27.
- [38]J.He,L.Sun, Y.Chen, J.Jiang, P.Yang, J.Chu,J.PowerSources, 273(2015)600-607.

- [39] Q. Guo, G.M. Ford, W.C. Yang, B.C. Walker, E.A. Stach, H.W. Hillhouse, R. Agrawal, J. Am. Chem. Soc., 132(2010)17384-17386.
- [40] Y.B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar, G. Suresh Babu, V. Sundara Raja, Phys. Status Solidi (A) 207(2010)149-156.
- [41] U. Chalpathi, S. Uthanna, V. Sundara Raja, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 132(2015)476-484
- [42] H. Barkahoum, « Etude des propriétés optiques des nanocristaux du semi-conducteur CdS dispersés dans des films minces du polymère polystyrène et de la silice SiO<sub>2</sub> », Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, Algérie, (2006).
- [43] K. KAMLI, « Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain », Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, (2013).
- [44] D.R. Acosta, E.P. Zironi, E. Montoya, W. Estrada, Thin Solid Films, 288(1996)1.
- [45] C.H. Han, S.D. Han, I. Singh, T. Toupance, Sens. Actuat. B: Chem., 109(2005)264.
- [46] M. Girtan, A. Bouteville, G.G. Rusu, M. Rusu, Journal of Optoelectronics and Advanced, 8(1) (2006)27-30.
- [47] Biswajit Ghosh, Rupanjali. Bhattacharjee, Pushan Banerjee, Subrata Das, Applied Surface Science, 257(2011)3670-3676.

## CHAPITRE V

---

- [1] N. Naghavi, D. Abou-Ras, N. Allsop, N. Barreau, S. Bucheler, A. Ennaoui, C.H. Fischer, C. Guillen, D. Hariskos, J. Herrero, R. Klenk, K. Kushiya, D. Lincot, R. Menner, T. Nakada, C.P. Bjorkman, S. Spiering, A.N. Tiwari and T. Torndahl, Prog. Photovolt: Res. Appl., 18(2010) 411.
- [2] E. Kask, T. Raadik, M. Grossberg, R. Josepson and K. Krustok, Energy Procedia 10(2011)261.
- [3] L. Van Puyvelde, J. Lauwaert, P.F. Smet, S. Khelifi, T. Ericson, J.J. Scragg, D. Poelman, R. Van Deun, C. Platzer-Björkman, H. Vrielinck Thin Solid Films, 582 (2015)146.
- [4] Y. Miyamoto, K. Tanaka, L. Oonuki, N. Moritake, H. Uchiki, Jpn. J. Appl. Phys. 47(2013)596.
- [5] J.P. Leitão, N.M. Santos, P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, J.C. González, G. M. Ribeiro, F.M. Matinaga, Phys. Rev. B 84(2011)024120.
- [6] K. Tanaka, Y. Miyamoto, H. Uchiki, K. Nakazawa, H. Araki, Phys. Status Solidi b 203(2006) 2891.
- [7] H. Yoo, J. Kim, L. Zhang, Curr. Appl. Phys. 12 (2012)1052.

- [8] W.Li, J.Chen, C.Yan, X. Hao, *Journal of Alloys and Compounds* 632 (2015)178.
- [9] C. Malerba, «  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films and solar cells: material and device characterization , An investigation into the stoichiometry effect on CZTS microstructure and optoelectronic properties “, Thèse de Doctorat, University of Trento Italy , (2014).
- [10] J. Kessler, K.Velthaus, M.Ruckh, R.Laichinger, H.Schock, and D.Lincot, *Proc.Sixth Int. Photovolt.Sol.Energy Conf.*, (1992)1005–1010.
- [11] A.Luque and S.Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, 2011.
- [12] U.Rau, D.Braunger, R.Herberholz, H.W.Schock, J.F.Guillemoles, L.Kronik and D. Cahen, *J.Appl. Phys.*, 86(1999)497.
- [13] M. Turcu, U. Rau, *J. Phys. Chem. Sol*, 64(2003)1591.
- [14] T.CHENAF, « Etude des défauts d'interface Si/SiO<sub>2</sub> dans les TMOS : Simulation sous Silvaco et Modélisation », Mémoire de Magister, Université Batna 2, Algérie, (2016).
- [15] P.M.Lenahan, "Book chapter on Pb and E prime Centers. in a CRC handbook" (Taylor - Francis publishers) on defects in semiconductor devices, (2008).
- [16] H.Mathieu, « Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques », 4<sup>em</sup> édition Masson, Paris, p293 ,(1998).
- [17] A.S.Grove,« *Physics and technology of semiconductor devices*», J.Wiley & Sons, (1967) 279.
- [18] D K.Schrodera, J A. Babcock, *J. Appl Phys Rev*, 94(2003)1-18.
- [19] W.Wang, M.T.Winkler, O.Gunawan, T.Gokmen, T.K.Todorov, Y.Zhu, and D.B.Mitzi, *Adv. Energy Mater*, 4(7)(2014).
- [20] T.K.Todorov, J.Tang, S.Bag, O.Gunawan, T.Gokmen, Y.Zhu, D.B.Mitzi, *Adv.Energy Mater*. 3(2013)34–38.
- [21] T.K.Todorov, K.B.Reuter, D.B.Mitzi, *Adv. Mater*. 22(2010) E156–E159.
- [22] S. Ahmed, K. B.Reuter, «O.Gunawan, L.Guo, L.T.Romankiw, et H.Deligianni,*Advanced Energy Materials*, 2(2012)253.
- [23] Q. Guo, H.W.Hillhouse, R.Agrawal, *J.Am.Chem.Soc*.131(2009)11672–11673.
- [24] J.Vidal, S.Lany, M.d’Avezac, A.Zunger, A.Zakutayev, J.Francis, and J.Tate,*Appl.Phys. Lett*.100(2012)032104.
- [25] J.J.Scragg, T.Ericson, T.Kubart, M.Edoff, C. Platzer-Björkman, *Chem. Mater.*, 23(2011) 4625–4633.
- [26] J.J.Scragg, T.Kubart, J.T.Wätjen, T.Ericson, M.K.Linnarsson, C.Platzer-Björkman,*Chem Mater.*, 25(2013)3162–3171.

[27] J.J.Scragg, J.T.Wätjen, M.Edoff,T.Ericson,T.Kubart,; C.Platzer-Björkman, J.Am. Chem. Soc., 134(2012)19330–19333

## تحضير ودراسة البنيات القائمة على أساس الشرائح الرقيقة أكسيد الزنك و الكلوغينيد (CIS,CZTS) للتطبيقات الضوئية

### ملخص

جاء استعمال أنصاف النواقل الرباعية على شكل شرائح رقيقة. من بين أنصاف النواقل الرباعية الأكثر استجابة لمعايير التطبيقات الكهروضوئية  $Cu_2ZnSnS_4$  في بنيته البلورية على شكل كاستريت. مجهودات جبارة بذلت من أجل تطوير تقنيات جديدة لصناعة هذا النوع من أنصاف النواقل على شكل شرائح رقيقة. لتحضير هذه الشرائح استخدمنا طريقة الرش فوق الصوتي، لأنه غير مكلف و سهل الاستخدام. قمنا بدراسة تأثير العوامل التجريبية على خصائص الشرائح. هذه العوامل التجريبية هي، تركيز النحاس، زمن الترسيب، درجة الحرارة و التطعيم بجزيئات نانومترية للذهب بعد تحضير العينات قمنا باستخدام تقنيات تشخيص مختلفة: انعراج الأشعة السينية، المجهر الماسح الألكتروني، التقنيات المطيافية لدراسة الخصائص الضوئية و الكهربائية على التوالي. مختلف الدراسات للشريحة CZTS قد أظهرت بأن الخصائص الأساسية تعتمد على الشروط التجريبية. أطياف DRX أظهرت أن الشرائح التي تم الحصول عليها تمثل الطور  $Cu_2ZnSnS_4$  في بنيته البلورية على شكل كاستريت مع (112) كاتجاه مفضل لنمو الشرائح. قيمة الفجوة تختلف من 1.2 حتى 1.69 eV مما يدل على أن هذه الشرائح جيدة لإنتاج الخلايا الشمسية. لقد تبين أن الشرائح الناتجة غنية بالزنك و فقيرة من النحاس من أجل التركيز مساوي ل:  $M=0.010$ . هذا هو المطلوب لتحسين مردود الخلايا الشمسية على أساس الشريحة الممتصة CZTS. في المقابل، فإن الشرائح التي أعدت مع التطعيم بجزيئات نانومترية للذهب يقلل من تشكيل الأطوار الثانوية، يزيد من الناقلية الكهربائية و يحسن قيم الفجوة لإستخدامها في الخلايا الشمسية.

الميزة الكهربائية  $I(V)$  لتركيبين CZTS/CdS و CZTS / ZnS مصنوعة من طبقات التي الخاضعة للظروف التجريبية التي شملتها الدراسة. وتشير الدراسة إلى أن القيم الموجودة المنخفضة نسبياً للخصائص: تيار الدارة القصيرة، الجهد الدارة المفتوحة والمردود بسبب تأثير العديد من العوامل و قيم عالية للمقاومة المتسلسلة، تيار التشبع و العيوب موجودة على السطح. من خلال قيم طاقة التنشيط نجد أن آلية النقل المهيمنة في التحفيز على مستوى بنياتنا هو تأثير حراري فضلاً عن تأثير النفق من خلال العيوب الموجودة في الفجوة. لاحظنا التأثير الكهروضوئي في الخلية Au/CZTS/CdS/FTO ولكن مع مردود التحويل منخفض (0.26%).

الكلمات المفتاحية  $Cu_2ZnSnS_4$ : الرش فوق الصوتي، الخلايا الكهروضوئية، الوصلتين.

# **Preparation and study of structures based on ZnO thin films and chalcogenides (CIS ,CZTS) for photovoltaic applications**

## **ABSTRACT**

Among the most promising quaternary semiconductors for thin film solar cells fabrication is the  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) material. Our choice in this thesis, to elaborate the CZTS thin films was related to the spray pyrolysis method. This choice was based on low cost thin film process deposition with material properties satisfying the photovoltaic criteria.

The effect of some experimental parameters on the properties of layers was studied, such as, the copper concentration, deposition time, the temperature of the substrate and the doping by Au nanoparticles. After preparation, films were subjected to a various characterizations structural, morphological, optical and electrical. The structural characterization present the  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  under its kesterite structure showing a high degree of preferred orientation towards the (112) direction and for a copper concentration of 0.010M, indicating that the film has a single dominant phase CZTS. The optical gap values vary from 1.2 to 1.69 eV suggesting that CZTS thin films can be a good candidate as absorber layer for thin films solar cells. The resulting films of the copper concentration 0.010M are rich in Zn and poor in Cu. This composition is desired to improve the efficiency of solar cells based on CZTS. In other hand, the films doped with Au nanoparticles reduces the formation of secondary phases, increases the conductivity of the layer and improved the values of the optical gap for use in solar cells.

I-V characteristics of heterostructures CZTS/CdS/FTO and CZTS/ZnS/FTO made from films prepared according to the studied experimental conditions. The results show relatively low values of characteristics: short circuit current density, open circuit voltage and efficiency. The results are caused by the influence of several parameters, the high values of resistance series, saturation current and the interface states. From the thermal activation energy of the saturation current we deduced that the reverse current is controlled by thermal emission through the barrier height rather than by tunneling through the defects localized in the band gap. The Au/CZTS/CdS/FTO heterojunction exhibits a photovoltaic effect but with a poor efficiency (0.26%).

Keywords:  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , Heterojunctions, Spray pyrolysis, Solar cells.

## RÉSUMÉ

Parmi les semiconducteurs quaternaires les plus prometteurs pour la fabrication des cellules solaires en couches minces est le  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS). Notre choix pour élaborer des films CZTS a été porté sur la technique spray ultrasonique à cause de sa simplicité et son faible coût.

Les effets de quelques paramètres expérimentaux sur les propriétés des couches ont été étudiés, à savoir la concentration du cuivre, le temps de dépôt, la température du substrat et le dopage aux nanoparticules d'or. Les films ont subi une série de caractérisations structurale, morphologique, optique et électrique. La caractérisation structurale a montré que les films présentent la phase  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  sous sa structure kèsterite, avec une orientation préférentielle de croissance suivant la direction (112) et pour une concentration de cuivre de 0.010M. Dans ce cas, le film a une seule phase dominante de CZTS. La valeur du gap varie de 1.2 à 1.69 eV, ce qui indique sa bonne candidature pour la fabrication de cellule solaire. Les films obtenus sont riches en Zn et pauvres en Cu pour une concentration du cuivre en solution égale à 0.010M. Cette composition est souhaitée pour l'amélioration du rendement des cellules solaires à base de CZTS. Par ailleurs, le dopage des films CZTS avec les nanoparticules d'or réduit la formation des phases secondaires, augmente la conductivité de la couche et améliore les valeurs du gap optique pour être bien adapté comme absorbeur dans les cellules solaires.

La caractéristique I-V de deux hétéro-structures CZTS/CdS et CZTS/ZnS réalisées à partir des couches élaborées selon les conditions expérimentales étudiées révèlent des caractéristiques de valeurs assez faibles: densité de courant de court-circuit, de tension de circuit ouvert et de rendement. Cet inconvénient est causé par l'influence de plusieurs paramètres ; les valeurs élevées de la résistance série, du courant de saturation et des états d'interface. D'après les valeurs de l'énergie d'activation, le mécanisme de transport prépondérant en polarisation directe dans nos structures est l'effet thermoïonique ainsi que par l'effet tunnel à travers les défauts localisés dans la bande interdite. Nous avons observé l'effet photoélectrique dans de la cellule Au/CZTS/CdS/FTO mais avec un faible rendement de conversion (0.26 %).

**Mots Clés :**  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , Hétérojonctions, Spray pyrolyse, Cellules photovoltaïques.