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



**UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK** 



BEN YAHIA - JIJEL

### FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Série :....

## Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de Master en physique

Spécialité : Physique des matériaux

Par

Hachache Houssem eddine

Intitulé

Synthèse de la CZTS en couches minces, étude de leurs propriétés optiques

Soutenue le : 28/10/2020 devant le jury:

Président :TAKKOUK ZAHIRapporteur :HAMICI MELIAExaminateurs :HARICHE RATIBA

Prof. Univ. de Jijel MCA. Univ. Setif-1 MAA. Univ. de Jijel

## Remerciements

Ce travail de mémoire a été réalisé au sein du laboratoire ' Dosage, Analyse et Caractérisation en Haute Résolution (DAC-HR)' de l'université Ferhat Abbas-Sétif 1.

Tout d'abords, mes remerciements vont en premier à Allah le tout puissant qui m'a donné la force, la patience et la volonté pour terminer ce travail.

J'adresse mes remerciements à mon encadreur **Dr. HAMICI Melia**, d'avoir dirigé ce travail. Je la remercie plus particulièrement pour son suivi, sa patience, sa disponibilité et l'aide qu'elle ma apporté pour que je puisse terminer ce mémoire,

J'ai bien apprécié sa gentillesse, sa sympathie et ses encouragements tout le long de ce stage, je tiens ici à lui témoigner ma reconnaissance.

Aussi je tiens beaucoup et avec un plaisir particulier à remercier les doctorants chaqu'un à son nom : FAR Houda, Ghaoues Chouaib, Terbouche Abdel Hakim et Balouti Akram pour les conseils avisés ainsi que pour leurs aides.

Je tiens à remercier aussi les membres de Jurys, d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je tiens à remercier profondément tous mes enseignants de la faculté des sciences exactes et informatique de l'université Mohamed Seddik Ben Yahia, Jijel, qui ont contribué à ma formation pendant ces deux années.

J'adresse également mes remerciements à monsieur **A. BERCHI**, pour son aide précieux, qu'il m'a apporté pour faire des caractérisations par spectroscopie UV-VIS.

## **Dédicaces**

Je dédie ce travail à

Ma mère et mon père pour leur affection et leurs amours, Mes sœurs et frères pour leurs encouragements et leur soutien, Toute ma famille et mes amis,

Tous ceux qui ont donné une contribution pour la réalisation de ce modeste travail.

## Liste des figures

## Chapitre I

Figure I. 1. Représentation des bandes d'énergies	. 3
Figure I. 2. Diagramme de bande pour un semi-conducteur intrinsèque et extrinsèque	.4
Figure I. 3. Eléments utilisés dans la cellule solaire à base de CIS et CZTS	. 5
Figure I. 4. Structures cristallographiques de Cu2ZnSnS4 selon les modèles kestërite (à	. 5
Figure I. 5. Maille élémentaire de CZTS	.6
Figure I. 6. Structure classiqueen coupe d'une cellule solaireen couches minces à base	de
CZTS:(a schéma, (b) Image au microscope à balayage (MEB)	. 8

## Chapitre II

Figure II. 1. Processus de dépôt de couches minces.	9
Figure II. 2. Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme	10
Figure II. 3. Dépôt de couches minces par trempage-tirage	11
Figure II. 4. Dépôt de couches minces par centrifugation	12
Figure II. 5. Schéma du dispositif de la technique Spray pyrolyse	14

## Chapitre III

Figure III. 1. Principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin [23]	15
Figure III. 2. Différentes transitions énergétiques pouvant	16
Figure III. 3. Microscope électronique à balayage MEB	17
Figure III. 4. Principe de la spectroscopie UV.VIS.	18
Figure III. 5. Couche mince absorbante déposé sur un substrat transparent épais	18
Figure III.6. A. Dispositif AFM (Sétif 1) B-Illustration du principe du microscope à F	orce
Atomique	19
Figure III. 7. Photo et Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre pointes.	20

## Chapitre IV

Figure IV.1. Les quatre solutions pour préparer la CZTS	22
Figure IV.2. Nettoyage des substrats dans un bain ultra-sonique	23
Figure IV.3. Couches mince CZTS obtenues par Spray	23
Figure IV.4. Spectres de diffraction des rayons X des couches Cu2ZnSnS4	24
Figure IV.5. Spectres de transmission optique des films minces de CZTS en	25
Figure IV.6. Spectres d'absorption optique des films minces de CZTS en	26

#### LISTE DES FIGURES

Figure IV.7. Spectres de transmission optique des films minces de CZTS en fonction de
l'épaisseur des couches minces
Figure IV.8. Spectres d'absorptions optiques des couches minces de la CZTS en fonction de
l'épaisseur des couches minces
Figure IV.9. Valeurs des gaps optiques de la CZTS en couches minces en fonction de la
Température du substrat
Figure IV.10. Valeurs des gaps optiques de CZTS en fonction de l'épaisseur des couches
minces

## Liste des tableaux

## Chapitre I

<b>Tableau I. 1</b> . Coordonnées des atomes de la maille élémentaire de CZTS .	6
Tableau I. 2. Les propriétés électriques des composés CZTS	7

## Chapitre IV

## SOMMAIRE

## Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	III
Introduction générale	1

## Chapitre I : Généralités sur les Kesterites

I.1.Les semi-conducteurs	. 3
I.1.1. Semi-conducteur intrinsèque	.3
I.1.2. Semi-conducteur extrinsèque	.3
a) Semi-conducteur type n	.4
b) Semi-conducteur type p	.4
I.2.Généralités sur la Kasterite CZTS	.4
I.3. Propriétés du Cu2ZnSnS4	.5
I.3.1. Propriétés structurales	.5
I.3.2 Propriétés électriques	.7
I.3.3 Les propriétés optiques	.7
I.4. Avantages et inconvénients des entités photovoltaïques à base de CZTS	.7
I.4.1. Les avantage de CZTS	.7
I.4.2. L'inconvénient majeur	. 8
I.5. Les applications de CZTS	. 8

## Chapitre II : Le procédé Sol-Gel et Spray-Pyrolyse

II.1. Le procédé sol gel	9
II.1.1. Principe	9
II.1.2. Réactions mises en jeu	10
II.1.2.1. L'hydrolyse	
II.1.2. 2 . Condensation	11
II.1 .3. Procédés de dépôt	11

## SOMMAIRE

Chapitre III : Les techniques de caractérisation.	
II.2.3. principe de spray pneumatique	14
II.2.2. principe de spray ultrasonique	13
II.2.1. Principe de base de la technique spray-pyrolyse	13
II.2. Spray-pyrolyse	13
b) Les inconvénients du procédé sol-gel sont	13
a) Les avantages du procédé sol-gel sont	12
II.1 .4. Avantage et inconvénient du procédé sol-gel	12
II.1 .3.2. Spin-coating ou Centrifugation	12
II.1 .3.1. La technique « dip-coating » ou trempage-retrait	11

III.1. Diffraction des Rayon X(DRX)	15
III.2. Spectroscopie Raman	15
III.3. Microscopie électronique à balayage MEB	17
III.4. Spectrophotomètre UV-VIS	17
III.4 .1 Mesure de l'épaisseur	
III.5. Microscopie à force atomique (AFM)	19
III.6. Mesures de résistivité 4 pointes	20

## Chapitre IV : Résultats expérimentaux et discussions

IV.1. Elaboration des échantillons	21
IV.1. 1. Préparation de la solution	21
a) Détermination de la molarité du composé Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub>	21
IV.1.2. Nettoyage des substrats	22
IV.1.3. Dépôt des couches minces	23
IV.2. Caractérisations structurales	24
IV.2.1. Diffraction des rayons X	24
IV.3. Caractérisations optiques	24
IV.3 .1. Effet de température du substrat	24

## SOMMAIRE

A) Spectres de transmission	
b) Spectres absorption	
IV.3 .2. Effet de l'épaisseur	
A) Spectres Transmissions	
B) Spectres Absorptions	
IV.4. Largeur de la bande interdite (Eg)	
IV.4.1. Effet de température du substrat	
IV.4.2. Effet de l'épaisseur de la couche	
Conclusion	
Références Bibliographiques	

## Introduction générale.

#### Introduction générale

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

La production d'électricité par conversion photovoltaïque de l'énergie solaire se produit au sein de matériaux semi-conducteurs qui ont comme propriété de libérer leurs porteurs de charge (électrons et trous) après absorption des photons de la lumière solaire.

Cette technologie a atteint un stade industriel en utilisant en grande partie les cellules à base de silicium cristallin. Cependant, un grand nombre d'équipes de recherches travaillent sur d'autres matériaux comme Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> [1] et CdTe pour fabriquer des cellules solaires en couches minces permettant d'économiser à la fois les matériaux actifs et l'énergie utilisée pour leurs fabrications. Les rendements obtenus pour ces technologies dépassent les 20%.

Malheureusement, ces matériaux sont à base d'éléments soit rares et couteux ou toxiques comme l'indium et le cadmium ce qui pourrait compromettre le développement de ces filières. C'est pourquoi, des efforts de recherche sont faits pour le développement de cellules photovoltaïques en couches minces à partir d'éléments abondants et non toxiques. C'est le cas de la technologie basés sur les dérivés de Cu<sub>2</sub>ZnSnS4 (notés CZTS) [2]. Le matériau CZTS à des propriétés optiques et électroniques intéressantes : une bande interdite de 1,5 eV et un coefficient d'absorption élevé (10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>). Actuellement, des dizaines de laboratoires de recherches travaillent sur ce type de semi-conducteurs afin de comprendre leurs propriétés structurales, optiques et électroniques [3]. Les derniers records avec les absorbeurs CZTS atteignent 12,6%, valeurs encourageante mais encore insuffisante pour envisager un développement industriel.

L'objectif essentiel de ce travail porte sur la synthèse de Kesterite  $Cu_2ZnSnS_4$ (CZTS) en couches minces et leurs caractérisations optiques. Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les semi-conducteurs, les propriétés structurales, optiques et électroniques de Kestrite  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS).

Le deuxième chapitre présente les techniques d'élaborations de la Kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS).

Le troisième chapitre décrit en détails les techniques de caractérisations qui ont été prévues dans notre travail.

Le quatrième chapitre porte sur les étapes d'élaboration de nos échantillons, (méthode de dépôt) et caractérisations optiques. Ensuite, une explication des résultats obtenus est présentée.

Ce mémoire se termine par une conclusion générale, où nous avons exposé l'essentiel des résultats obtenus.

## Chapitre I : Généralités sur

les Kesterites

Dans ce chapitre nous allons rappeler les déférents types des semi-conducteurs et nous allons décrire l'état de l'art du CZTS, ses propriétés principales et les diverses applications de ce matériau.

#### I.1.Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur, est un matériau qui n'est ni tout à fait un conducteur d'électricité, ni tout à fait un isolant. Il peut être soit l'un, soit l'autre selon diverses conditions. Le caractère conducteur ou isolant prend sa source dans la structure même des atomes, chaque élément du tableau périodique possède un agencement électronique sous la forme de couches différent selon les éléments, qui est responsable de la conductivité électrique. On peut schématiser l'ensemble sous la forme de bandes. Sur le schéma suivant, on a représenté les bandes d'électrons de valence et d'électrons de conduction [4].



Figure I. 1.. Représentation des bandes d'énergies

Un semi-conducteur peut être "intrinsèque" ou bien "extrinsèque".

#### I.1.1. Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur est dit intrinsèque, lorsqu'il est pur ou ne comporte aucune impureté chimique, c'est un semi-conducteur parfait, sans défauts structuraux avec un nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence.

#### I.1.2. Semi-conducteur extrinsèque

La présence d'éléments dopants dans la matrice du composé modifie ses propriétés électriques on distingue deux types:

#### a) Semi-conducteur type n

Les atomes dopants (les donneurs) se substituent avec des atomes du réseau et fournissent un électron à la bande de conduction. L'augmentation de la concentration en électrons libres engendre un déplacement du niveau de Fermi du matériau vers la bande de conduction figure I.2.

#### b) Semi-conducteur type p

Les éléments dopants (les accepteurs) présentent un manque d'électron par rapport à la matrice et captent un électron de la bande de valence, ce qui leurs permettent d'accroître le nombre de trous dans la bande de valence et le niveau de Fermi se déplace vers la bande de valence. Le dopage introduit des niveaux donneurs  $E_d$  ou accepteur  $E_a$  comme il est montré sur la figure I.*2*.



Figure I. 2. Diagramme de bande pour un semi-conducteur intrinsèque et extrinsèque

#### I.2. Généralités sur la Kasterite CZTS

La CZTS (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) est un semi-conducteur quaternaire à gap direct du type I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub>, il est composé de matériaux abondants, non toxiques et peu coûteux. La disponibilité de cuivre, de zinc, de l'étain et du soufre sur la croûte de notre terre sont de 50 ppm, 75 ppm, 2,2 ppm et 260 ppm respectivement. Pendant ce temps, la disponibilité de l'indium est de 0,049 ppm sur la croûte de la terre qui est relativement très faible par rapport au zinc et de l'étain.[5]



Figure I. 3. Eléments utilisés dans la cellule solaire à base de CIS et CZTS Existant dans la croûte terrestre.

#### I.3. Propriétés du Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>

#### I.3.1. Propriétés structurales

Le matériau Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> cristallise généralement dans la structure Kësterite (groupe d'espace I-4), ou la structure stannit (groupe d'espace I-42m). Ces deux modèles structuraux sont très proches et de structures tétragonales, la première différence est la répartition des cations Cu<sup>+</sup> et Zn<sup>2+</sup>dans les plans perpendiculaires à l'axe '**c'** : alternance de plans (Cu-Sn)/(Cu-Zn) dans la structure kestërite, alternance de plans (Zn-Sn)/(Cu-Zn) dans la structure stannite. L'anion S<sup>2-</sup> se trouve sur une position particulière (x, x, z) dans la stannite, alors qu'il occupe une position générale (x, y, z) dans la kestërite[6] . (voir figure I-4).



Figure I. 4. Structures cristallographiques de  $Cu_2ZnSnS_4$  selon les modèles kestërite (à gauche) et stannite (à droite)



Figure I. 5. Maille élémentaire de CZTS [3].

Atome	Notation Wyckoff	Position
Cu	2a	(0, 0, 0)
	2c	(0, 1/2, 1/4)
Zn	2d	(1/2, 0, 1/4)
Sn	2b	(1/2,1/2, 0)
s	8g	$\begin{array}{c} (1/4, 1/4, 3/8) \\ (3/4, 3/4, 3/8) \\ (1/4, 3/4, 3/8) \\ (1/4, 3/4, 3/8) \\ (3/4, 1/4, 3/8) \\ (1/4, 1/4, 5/8) \\ (3/4, 3/4, 5/8) \\ (1/4, 3/4, 7/8) \\ (3/4, 1/4, 7/8) \\ (3/4, 1/4, 7/8) \end{array}$

 Tableau I. 1. Coordonnées des atomes de la maille élémentaire de CZTS [7].

#### I.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,...). Pourtant, ces déplacements sont gouvernés par les collisions des porteurs de charge avec les ions, les impuretés ou les défauts du réseau cristallin [7,8].

La plupart des valeurs rapportées de la résistivité de CZTS varies de ~ $10^{-3}$  cm. $\Omega$  - $10^{1}$  cm. $\Omega$ , mais il y a aussi des valeurs de résistivité plus élevées que  $10^{4}$ cm. $\Omega$  ont été également rapportés .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>. 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 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>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 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>à 10 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.[7]

Densité de	Mobilité	Résistivité	Méthodes	Références
porteur	(cm²/Vs)	$(\Omega  cm)$		
(cm <sup>3</sup> )				
8.2×10 <sup>18</sup>	6.3	0.16	Pulvérisation	[9]
			Cathodique	
8.0×10 <sup>18</sup>	6.0	0.13	Sulfuration	[10]

Tableau I. 2.. Les propriétés électriques des composés CZTS.

#### I.3.3 Les propriétés optiques

La Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> dans sa phase Kësterite présente un gap de 1.5 eV et un coefficient d'absorption supérieur à  $10^4$ cm<sup>-1</sup>. Expérimentalement, on montre cependant que l'énergie du gap du matériau CZTS n'a pas une valeur précise fixe, mais dépend plutôt de la méthode d'élaboration et surtout de la pureté du composé final. [11]

## I.4. Avantages et inconvénients des entités photovoltaïques à base de CZTS I.4.1. Les avantage de CZTS

> Un gap de 1.5 eV.

- L'indice de réfraction est de 2.07.
- $\blacktriangleright$  Le coefficient d'absorption est de l'ordre de 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup>.
- Des éléments constitutifs de CZTS sont abondants et donc à faible coût et nontoxiques.

#### I.4.2. L'inconvénient majeur

> Seul le faible rendement des cellules CZTS pose actuellement le problème.

#### I.5. Les applications de CZTS

La Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> est un semi-conducteur à gap direct dont l'énergie de la bande interdite est de 1,4 eV à 1,5 eV, proche de la valeur optimale pour les applications photovoltaïques. Son coefficient d'absorption optique élevé ( $\alpha > 10^4$  cm<sup>-1</sup>) et sa conductivité de type p, c'est un matériau prometteur pour les cellules solaires en couches minces. Les cellules photovoltaïques à bases de CZTS sont constituées de plusieurs couches. La structure la plus couramment rencontrée est représentée sur la figure I.6 [12]. La technologie à base de CZTS utilise des matériaux qui permettent d'éviter les métaux lourds et sont facilement disponibles à coût moindre.



Figure I. 6. Structure classiqueen coupe d'une cellule solaireen couches minces à base de CZTS:(a schéma, (b) Image au microscope à balayage (MEB).

# Chapitre II : Le procédé Sol-Gel et Spray-Pyrolyse

Pratiquement, il y a deux grandes méthodes de dépôt de films minces: les méthodes physiques, telles que la pulvérisation, l'évaporation et les méthodes chimiques, comme la chemical vapeur deposition (CVD). La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figureII.1.



Figure II. 1. Processus de dépôt de couches minces.

#### II.1. Le procédé sol gel

La synthèse des couches minces de CZTS basée sur l'approche sol-gel a été rapportée pour la première fois en 2007 par Tanaka et al. [13]. C'est une technique qui consiste à déposer sur un substrat une solution contenant des précurseurs moléculaires dissous dans un solvant. Trois étapes sont impliquées dans la synthèse des couches minces de CZTS par cette approche. Il s'agit dans un premier temps de la préparation d'une solution de précurseurs contenant des ions. Cette solution est ensuite déposée sur un substrat préalablement nettoyé. Le spin coating et le dip coating sont les deux procédés généralement utilisés pour le dépôt de la solution préparée sur le substrat. La dernière étape consiste à effectuer un recuit sous une atmosphère de soufre ou de sélénium afin d'obtenir des couches minces de CZTS ou de CZTSe.

#### II.1.1. Principe

Cette technique s'effectue dans des conditions de chimie douce à des températures plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces procédés peuvent être utilisés dans différents domaines d'élaborations de matériaux permettant la synthèse de céramique et de verre. La transition sol-gel est l'étape du changement de phase, d'un état liquide vers un état solide. Sous l'effet des réactions d'hydrolyse et de condensation, il consiste tout d'abord à

former une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par une suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel. Le système est alors dans l'état gel « humide ».Ensuite ce gel est transformé en matière sèche et amorphe soit par évacuation des solvants dans des conditions supercritiques conduisant à la formation d'un aérogel, soit par simple évaporation sous pression atmosphérique menant à la formation d'un xérogel qui est généralement plus dense qu'un aérogel. A partir d'une même solution, le matériau obtenu prend des différentes formes dépendant du mode de séchage du gel (poudres, fibres, composites, couches minces, (Figure II.2) [14].



Figure II. 2. Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme [15].

#### II.1.2. Réactions mises en jeu

Les réactions chimiques fondamentales dans le procédé 'Sol-Gel' sont l'hydrolyse et la condensation.

#### II.1.2.1. L'hydrolyse

Le précurseur est hydrolysé par la réaction simplifiée suivante:

- Précurseur inorganique:
  - $\mathbf{M} \mathbf{X} + \mathbf{H} \mathbf{O} \to \mathbf{M} \mathbf{O}\mathbf{H} + \mathbf{H} \mathbf{X}$ (II.1)

• Précurseur organo-métallique  $M-OR + H O \rightarrow M - OH + ROH$  (II.2)

#### II.1.2.2. Condensation

Cette étape est suivie par la réaction de l'hydrolyse, et permet la formation de liaisons M-O-M ou M-OH-M et construisent ainsi progressivement le réseau de l'oxyde métallique [16] Les réactions de condensation, peuvent alors se produire entre deux ions métalliques hydrolysés ou entre un ion métallique hydrolysé et un alcoxyde (ou un sel inorganique) non hydrolysé [17].

 $\begin{cases} MOH + MOH \rightarrow MOM + H_2O \\ MOH + MX \rightarrow MOM + HX \end{cases} \begin{cases} MOH + MOH \rightarrow MOM + H_2O(II.3) \\ MOH + MOR \rightarrow MOM + ROH \end{cases}$ (II.4)

#### II.1 .3. Procédés de dépôt

Le dépôt des couches minces élaborées par voie sol-gel peut être réalisé de deux manières différentes :

#### II.1.3.1. La technique « dip-coating » ou trempage-retrait

Elle consiste à tremper le substrat verticalement et directement dans la solution à déposer, ensuite le revêtement s'effectue par tirage lent avec une vitesse constante dans, des conditions contrôlées.



Figure II. 3. Dépôt de couches minces par trempage-tirage [18].

Cette technique a l'avantage d'être facile à réaliser, elle nous permet de réaliser en une seule opération des dépôts sur les deux faces et d'obtenir un film d'épaisseur uniforme [19]. L'évolution de l'épaisseur du film dépend de la vitesse de tirage, la viscosité du sol et les conditions de dépôt (la température et l'humidité).

#### II.1.3.2. Spin-coating ou Centrifugation

Le " spin-coating " (figure II.4) : consiste à verser le sol ou le gel sur un substrat mis en rotation par une tournette. Le liquide en excès est éjecté sous l'action de la force centrifuge. L'épaisseur du dépôt est fonction de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre; elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (quelques cm<sup>2</sup>) [20].



Figure II. 4Dépôt de couches minces par centrifugation.

#### II.1.4. Avantage et inconvénient du procédé sol-gel

#### a) Les avantages du procédé sol-gel sont

• Processus à basse température qui peut être utilisé pour déposer des films d'oxydesminéraux sur des fonds sensibles à la chaleur.

• Présente l'avantage d'être assez simple à mettre en œuvre: permet d'élaborer des matériaux de différents formes (nanoparticules, nano-fils ou nano-tiges, couche mince, massif) ;

• La facilité d'ajuster la quantité des déférents constituants des films pour la méthodedu dosage des précurseurs.

#### b) Les inconvénients du procédé sol-gel sont

• Utilisation d'une grande quantité du solvant.

• Le procédé est difficile à contrôler et le temps de processus est long.

• L'épaisseur de dépôt faible. Ainsi une itération des étapes d'étalement et d'évaporation des solvants doit être effectués afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs couches, ce qui multiplie les risques d'éclateur car les premiers couche subissent touts les recuits successifs d'évaporation.

#### II.2. Spray-pyrolyse

Le spray pyrolyse est l'une des premières techniques hors vide, tentée pour le dépôt des couches minces de CZTS.

#### II.2.1. Principe de base de la technique spray-pyrolyse

Le spray-pyrolyse, consiste à entraîner un aérosol, créé à partir d'une solution chimique contenant les précurseurs, sur un substrat chaud, une couche mince sera déposée par réaction chimique après impact de l'aérosol sur la surface du substrat. La différence entre les techniques sprays, provient de la génération de l'aérosol. **Un aérosol:** est un ensemble de particules, solides ou liquides, d'une substance chimique en suspension dans un milieu gazeux ; dans notre cas, il s'agira de fines gouttelettes de solvant(liquide)contenant les précurseurs chimiques que l'on souhaite a cheminer jus qu'au substrat. Dans la plupart des cas, la solution mère consiste à mettre un composé organométallique en solution dans un solvant.

#### II.2.2. principe de spray ultrasonique

Une génération ultrasonique d'aérosol créé un brouillard en soumettant la solution chimique initiale à des vibrations hautes fréquences générées par un transducteur ultrasonique, pour générer les aérosols souhaités. La taille des gouttelettes obtenues, est très souvent distribuée avec des diamètres s'étalant de 1 à 10 µm [22].Il s'agit d'un bâtit réalisé au laboratoire DAC de l'université de sétif-1, pour déposer des couches minces « spray pyrolyse ultrasonique ». Ce dernier est construit à partir de dispositifs simples auxquels nous avons apporté certaines modifications. Le schéma de principe du système de dépôt que nous avons utilisé est montré sur la figure II.5.



Figure II. 5. Schéma du dispositif de la technique Spray pyrolyse ultrasonique monté au laboratoire [21].

Les principaux éléments du montage sont:

**Un compresseur:** (dans notre cas c'est une pompe) qui permet de comprimer le gaz porteur (dans notre cas c'est l'air).Celle-ci assure la poussée de l'aérosol jusqu'au bec.

**Une enceinte:** Un ballon qui sert à porter la solution ayant deux orifices, l'un relié au compresseur (la pompe) est assure l'arrivée de l'air, sur l'autre en fait sortir un tube en quartz se termine par bec d'éjection de gouttelettes plongé jusqu'au substrat.

Un atomiseur: qui, sous l'effet de la pression, permet de transformer l'aérosol de départ en jet de gouttelettes très fines.

**Un porte substrat:** formé par une plaque chauffante dont la température peut être régulée à l'aide d'un thermorégulateur et un thermocouple.

#### II.2.3. principe de spray pneumatique

Dans ce cas, c'est l'effet de la pression du gaz porteur qui provoque la pulvérisation du liquide en fines gouttelettes.

# Chapitre III : Les techniques de caractérisation.

L'objet de ce chapitre est de décrire les différentes méthodes expérimentales ayant permis la caractérisation des couches minces de CZTS. Ainsi seront successivement décrits les équipements utilisés et les différentes méthodes de caractérisations.

#### III.1. Diffraction des Rayon X(DRX)

Le principe 'DRX' est fondé sur la diffraction des rayons X sur la matière qu'on veut analyser. Les interférences des rayons diffusés peuvent être alternativement constructives ou destructives. La condition de diffraction est satisfaite que dans le cas où ces interférences sont constructives, les directions dans le cas de ces interférences sont appelées pics de diffraction. Les directions peuvent être déterminées facilement par l'intermédiaire de la loi de Brag donnée par

$$2\mathbf{d}_{\mathbf{hkl}}\sin\mathbf{\theta} = \mathbf{n}\lambda \tag{III.1}$$

 $\lambda$ : est la longueur d'onde du faisceau monochromatique incident (en Å)

 $\boldsymbol{\theta}$ : représente le demi-angle de déviation (en rad) et  $\mathbf{d}_{\mathbf{hkl}}$  correspond à la distance interréticulaire (en Å) entre deux plans cristallographiques successifs aux indices (h, k,l).



Figure III. 1. Principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin [23].

#### III.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman utilise le principe de la diffusion inélastique de la lumière par la Matière. Ce phénomène de diffusion correspond à la création, par l'onde électromagnétique Excitatrice, d'un dipôle induit qui rayonne. Ce dipôle induit est lié à la polarisabilité de la molécule et correspond à une déformation de son nuage électronique. Pour qu'il y ait diffusion Raman, il faut qu'il y ait une variation de la polarisabilité de la molécule (en

quelque sorte, que le nuage électronique de l'édifice moléculaire se déforme) lors de la vibration. L'excitation est monochromatique, et possède donc une énergie fixe, supérieure en ordre de grandeur à celle des vibrations moléculaires. Lors de l'interaction, la molécule est portée dans un état énergétique élevé et de courte durée de vie: il est appelé « état virtuel », figure III.2. Lors de la désexcitation de la molécule, trois cas peuvent être envisagés.

- La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation: c'est la diffusion Rayleigh élastique.
- La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion Raman inélastique Stokes.
- La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation: c'est la diffusion Raman inélastique anti-Stokes.

Pour les deux derniers cas, la différence énergétique correspond à un écart d'énergie vibrationnelle.



Figure III. 2 Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman.

## III.3. Microscopie électronique à balayage MEB

C'est une technique qui permet l'observation de la topographie de la surface de l'échantillon sous forme d'image lumineux, avec une très haute résolution de l'ordre du nanomètre. Le principe de cette technique est comme suit, le faisceau d'électron est produit par un canon à électron qui joue le rôle d'une source, ce faisceau et réduit par des lentilles électromagnétiques, qui permettent de former un faisceau d'électron monocinétique très fin (10 Å à 200 Å). Pour exciter l'échantillon à étudier le faisceau d'électron est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache 'Spot' de quelque nanomètre appelé 'sonde électronique 'à l'aide de bobines déflectrices qui sont disposées convenablement, permet de déplacer le faisceau et de balayer la surface de l'échantillon.



Figure III. 3. Microscope électronique à balayage MEB

Les différents signaux émis sont captés par des détecteurs spécifiques, après l'amplification de signal, une image est reconstruite point par point de la surface de l'échantillon sur l'écran de visualisation [24].

#### III.4. Spectrophotomètre UV-VIS

La spectrophotométrie UV-Visible, est une technique permettant d'étudier les propriétés optiques des couches minces. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons lumineux monochromatique sur la couche et à mesurer l'intensité du rayon transmis ou réfléchi. Avant d'atteindre la couche, le rayon est préalablement séparé en deux. Ainsi, l'un des deux rayons ainsi obtenus servira de référence, afin d'évaluer le pourcentage de lumière transmis par la couche [25].



Figure III. 4 Principe de la spectroscopie UV.VIS.

#### III.4 .1 Mesure de l'épaisseur

Nous avons utilisé la méthode des franges d'interférences (décrite ci-dessous) pour estimer les épaisseurs de nos échantillons les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure III.5.  $\mathbf{n}_0$  est l'indice de l'air, **T** est la transmission, **n** et **s** sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement.



Figure III. 5 Couche mince absorbante déposé sur un substrat transparent épais

Dans le cas où la couche est épaisse et lisse, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface de la couche/ substrat et couche /air, ce qui provoque l'apparition, sur le spectre de transmission, des franges avec des minima et des maxima d'interférences en fonction de la longueur d'onde, (figure III.5.b). Soient n<sub>1</sub> et n<sub>2</sub> les indices de réfractions de la couche pour deux maximums adjacents correspondant aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ . L'épaisseur de la couche est donnée par

$$\mathbf{d} = \frac{\lambda_1 \,\lambda_2}{2(\lambda_1 \,\mathbf{n}_2 \,-\,\lambda_1 \,\mathbf{n}_2\,)} \tag{III.2}$$

n<sub>1</sub>et n<sub>2</sub> sont tirés de la relation

$$\mathbf{n_{12}} = \sqrt{\mathbf{N_{12}} + \sqrt{\mathbf{N_{12}^2} - \mathbf{S}^2}} \tag{III.3}$$

N peut être calculé par la relation

$$\mathbf{N}_{12} = 2S \left[ \frac{(T_{max12} - T_{min12})}{T_{max12}T_{min12}} \right] + (S^2 + \frac{1}{2}) \tag{III.4}$$

T<sub>min</sub> et T<sub>max</sub>: la transmission minimale et maximale respectivement pour la même longueur d'onde.

#### III.5. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique permettant d'étudier la topographie de surface des échantillons. Il se base sur les interactions (le plus souvent répulsives, parfois attractives) entre les atomes d'une pointe fine et les atomes de la surface de l'échantillon. Les forces impliquées sont de l'ordre du nanonewton. La pointe, très fine, est reliée à un micro-levier. Grâce à un tube piézo-électrique qui déplace la pointe dans toutes les directions et de mesurer les forces d'interaction entre celle-ci et la surface de l'échantillon [24]. Cette force d'interaction est évaluée en mesurant la déflexion verticale du levier, La déflexion du micro-levier est mesurée par une détection optique. Un faisceau d'une diode laser est focalisé sur l'extrémité de celui-ci puis réfléchi dans une photodiode séparée en deux ou quatre quadrants. La déflexion du levier provoque un déplacement du faisceau réfléchi sur la diode et donc une variation de la différence de tension mesurée entre les différentes parties du photo-détecteur.



Figure III. 6A. Dispositif AFM (Sétif 1) B-Illustration du principe du microscope à Force Atomique.

### III.6. Mesures de résistivité 4 pointes

C'est une méthode simple et rapide qui mesure la résistivité des couches minces. Elle est basée sur l'utilisation de quarte pointes (sondes) équidistantes en contact direct avec la surface de l'échantillon, placées soit linéairement, soit sous forme d'un carré. Le principe de la mesure est simple, il suffit d'injecter un courant (I) aux deux pointes extrêmes et de mesurer la tension (V) au niveau des deux pointes internes (figure III.7).



Figure III. 7 photo et Schéma représentatif du principe de la méthode des quatre pointes.

Puis, en exploitant la loi d'Ohm, nous pouvons déterminer directement la résistance carrée pour ensuite déduire la valeur de la résistivité. La formule utilisée pour le calcul est la suivante :

## $R_{\Box} [\Omega] = C_{f_{\overline{l}}^{\underline{v}}}$

Cf : est un facteur qui traduit la dispersion des lignes de courant entre deux pointes, il dépend de la géométrie et les dimensions des matériaux.

Dans le cas général : Cf ≅4.532 si les quatre pointes sont alignées, et Cf ≅ 9.06 si les

4 pointes forment un carré [26].

## Chapitre IV : Résultats expérimentaux et discussions

Dans ce chapitre nous présentons les résultats expérimentaux portant sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de CZTS déposées par la technique de spray pyrolyse.

#### IV.1. Elaboration des échantillons

L'élaboration des échantillons comporte les étapes suivantes :

- Préparation de la solution.
- Préparation des substrats.
- Dépôt des couches minces.

#### IV.1.1. Préparation de la solution

#### a) Détermination de la molarité du composé Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>.

Les pourcentages molaires des différents éléments du quartenaire  $Cu_2ZnSnS_4$  est la suivante : 2; 1; 1; 4. Respectivement. Dans cette formule, la composition en mole du composé est bien indiquée. Comme on peut le voir, le soufre est 4 fois plus présent que les autres éléments. Il représente la moitié c à d ,50 % en moles du composé total. Le cuivre qui est présent avec 2 moles, représente 25 %, quant au zinc et l'étain, ils représentent chacun 12,5 % du composé final. Pour former un lingot  $Cu_2ZnSnS_4$  en stœchiométrie, le mélange des éléments chimiques constitutifs doit se faire conformément aux rapports moléculaires suivants :

$$\frac{ncu}{2} = n_{\rm zn} = n_{\rm sn} = \frac{ns}{4}$$
(IV.1)

Dans notre travail, nous avons utilisé les précurseurs suivants : L'acétate de Cuivre  $(C_4H_6CuO_4.H_2O)$ , L'acétate de Zinc  $(C_4H_6O_4Zn. 2H_2O)$ , Le Chlorure d'étain  $(SnCl_2.2H_2O)$  et la Thiourée  $SC(NH_2)_2$ . Chaqu'un des précurseurs utilisés est dissous dans 20 ml d'eau distillée, chaque solution préparée est portée à une température de 45°C, pendant 20 min sous agitation afin d'obtenir la dissolution complète du produit. Une fois les quatre solutions sont mélangées , on obtient une solution claire et transparente. Les masses des précurseurs utilisés sont présentés sur le tableau (Tab. IV.1)

CHAITIKETV					
précurseurs	$(C_4H_6CuO_4.H_2O)$	(C4H6O4Zn. 2H2O)	(SnCl2.2H2O)	SC(NH2)2	
Masse molaire (g/mol)	199.65	219.51	225.63	76.11	
Masse utilisée (g)	0.135	0.25	0.112815	0.190275	

Tableau IV. 1 Masse de précurseur utilisée pour la synthèse de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>



Figure IV. 1. Les quatre solutions pour préparer la CZTS.

## IV.1.2. Nettoyage des substrats

Les couches de  $Cu_2ZnSnS_4$  sont déposées sur des substrats en verre. Le choix du substrat dépend de la caractérisation à effectuer sur la couche. La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est donc une étape très importante : il faut éliminer toute trace de graisse et de poussière et vérifier, même à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures ni défauts de planéité. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence du dépôt sur le substrat, et à son uniformité (épaisseur constante).

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

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



Figure IV. 2. Nettoyage des substrats dans un bain ultra-sonique.

#### IV.1.3. Dépôt des couches minces

Pour déposer nos couches nous avons utilisé la méthode de Spray ultrasonique. Le substrat déposé sur une résistance - dont l'alimentation est reliée à un régulateur de température- est chauffé progressivement jusqu'à 350°C pour éviter le choc thermique. Lorsque la température choisie est atteinte, des gouttelettes très fines de la solution de la CZTS sont pulvérisées sur le substrat pendant 15 min, le dissolvent s'évapore en raison de réaction endothermique des composés formant le film. A la fin du dépôt, on laisse les substrats refroidir jusqu'à la température ambiante, ensuite on récupère les échantillons.



Figure IV. 3. Couches mince CZTS obtenues par Spray.

#### IV.2. Caractérisations structurales

#### IV.2.1. Diffraction des rayons X



Figure IV. 4. Spectres de diffraction des rayons X des couches Cu2ZnSnS4 [27].

La figure IV.4, présente le spectre DRX des couches minces de CZTS déposées par la méthode spray en absence de notre spectre de DRX à cause de la fermeture des laboratoires ( co-vid 19 ) nous nous somme basé sur le mémoire de Master réalisé au niveau du laboratoire DAC soutenue en 2019[27], qui a travaillé sur le même composé avec les mêmes conditions de travail. Nous avons obtenu selon [27], que les positions des pics sont situées à des angles  $(2\theta \sim 28^\circ, 47^\circ \text{et } 56^\circ)$  relatifs aux plans (112), (220) et (312) qui appartiennent à la phase cristalline de kastérite avec une structure poly cristalline tétragonale. Ce résultat est similaire à plusieurs résultats trouvés dans la littérature [28,29].

#### **IV.3.** Caractérisations optiques

#### IV.3.1. Effet de température du substrat

#### A) Spectres de transmission

Les spectres de transmissions des films minces de la CZTS déposés par spray avec des températures de dépôts différentes, ces transmissions ont été enregistrées dans une plage de longueurs d'ondes comprisses entre 400 nm et 1100 nm.

Nous avons suivi l'évolution des spectres de transmissions optiques des couches minces des films CZTS présentés respectivement sur la Figure IV.5 (1) (2) et (3). La transmission T(%)

est définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente. La transmittance est répartie sur deux régions.

Une région caractérisée par une forte absorption située à  $\lambda < 500$  nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, ce qui justifie son utilisation pour la détermination du gap optique des films.

Une région à grande transmission, elle est de l'ordre de 40% à 60 % pour l'ensemble des films sur une gamme de longueur d'onde de 500 nm à 800 nm dans le domaine du visible (400 - 800 nm), Ensuite la transmission augmente rapidement pour des longueurs d'onde supérieures à 800nm pour les températures 320°C et 350°C.



Figure IV. 5. Spectres de transmission optique des films minces de CZTS en fonction de la Température du substrat.

En générale, les spectres obtenus présentent presque la même allure pour les trois cas. Nous constatons qu'au fur et à mesure que nous augmentons la température de substrat, la transmission des films augment, ce phénomène peut être dû à la taille des grains qui augmente en fonction de la température [30]. Pour les deux températures de 320C° et 350C° voisines la transmission est presque la même, car il n'y a pas vraiment un décalage voyant en gradient de température.

De plus, l'exploitation de ce type de spectre nous permet d'accéder à la détermination de l'épaisseur des films, ainsi qu'à certaines autres caractérisations optiques comme le seuil d'absorption, l'indice de réfraction et la porosité du matériau et même la densité des films.

#### b) Spectres absorption



Figure IV. 6. Spectres d'absorption optique des films minces de CZTS en fonction de la Température du substrat

La Figure IV.6, montre les spectres d'absorptions des films minces de la CZTS,

On remarque que l'absorption des spectres présentent presque la même allure pour les trois cas. Les films sont fonction de la température, plus la température augmente plus les couches minces absorbent moins, toutes les couches absorbent au-delà de 700 nm (visible).

#### IV.3.2. Effet de l'épaisseur

#### A) Spectres Transmissions



*Figure IV. 7.* Spectres de transmission optique des films minces de CZTS en fonction de l'épaisseur des couches minces.

Les spectres de transmitance des deux échantillons de la CZTS élaborés par spray pyrolyse sont présentés sur la Figure IV.7, pour les deux différentes épaisseurs.

Les transmissions des couches minces sont sensibles à l'épaisseur du film. La couche dont l'épaisseur est faible présente la transmission la plus élevée. La moins épaisse présente une transmission de l'ordre de 60%, par contre l'autre est de 20%.

#### **B**) Spectres Absorptions



*Figure IV. 8.* Spectres d'absorptions optiques des couches minces de la CZTS en fonction de l'épaisseur des couches minces

Les spectres d'absorbances de deux échantillons de CZTS élaborés sont fonction de leurs épaisseurs, plus l'épaisseur augmente plus on a une forte absorption (spectre rouge), elle est dans l'ordre des 0.9% pour e= 50nm, elle est de 0,17% pour e = 42nm. (Ces deux épaisseurs ont été estimées en utilisant le logiciel (**origine 8**).

#### IV.4. Largeur de la bande interdite (Eg)

Dans le domaine spectral où la lumière est absorbée, et en connaissant l'épaisseur de la couche, on peut déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance T en (%), chaque valeur de T est fonction d'une longueur d'onde correspondant à une énergie. en utilisant la loi de Beer-Lambert

$$A = \mathcal{E}. \ L. \ C = \log$$
 (IV.2)

A= absorbance (sans unité).

L : Largeur de la cuve (en cm).

 $\mathcal{E}$ = Coefficient d'absorption molaire (en cm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>L).

C : Concentration molaire (mol.L<sup>-1</sup>).

I<sub>0</sub>: Intensité de la longueur d'onde transmise.

$$T = \frac{\text{It}}{10} * 100$$
 (IV.3)

Où

$$\frac{\mathrm{lt}}{\mathrm{I0}} = \frac{\mathrm{T}}{\mathrm{100}} = \mathrm{e}^{-\alpha \mathrm{d}} \tag{IV.4}$$

I<sub>0</sub>: Intensité de la lumière incidente.

It : Intensité lumineuse transmise.

 $\alpha$ : Coefficient d'absorption et d est l'épaisseur de la couche.

On peut écrire donc

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{l0}{lt} \right) \tag{IV.5}$$

Si on exprime T ( $\lambda$ ) en %, cette expression devient

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T} \right)$$
(IV.6)

Dans notre cas,  $\alpha$  s'exprime en fonction du gap (Eg) selon l'équation suivante :

$$\alpha h v = [h v - Eg]^{1/2}$$
(IV.7)

A : Constante.

Eg(eV): Gap optique.

*hv* : Energie d'un photon.

On définit la densité optique DO par

$$DO = (\alpha h \upsilon)d = \ln\left(\frac{100}{T}\right)$$
(IV.8)

Ainsi, si on trace  $(DO)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon E = hv, sachant que

$$hv(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(Å)}$$
(IV.9)

Et que l'on prolonge la partie linéaire de  $(DO)^2$  jusqu'à l'axe des abscisses, et on prendra la valeur à l'intersection; on obtient la valeur de Eg.

## IV.4.1. Effet de température du substrat



Figure IV. 9. Valeurs des gaps optiques de la CZTS en couches minces enfonction de la Température du substrat

A partir des spectres de transmissions, nous avons déduit les valeurs du gap optique Eg des couches minces de la CZTS, et ce, suivant la méthode décrite dans la partie précédente. La Figure IV.9 présente la variation d'énergie du gap des couches CZTS 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 1.90 eV - 1.94 eV. D'après la littérature [31], les résultats trouvés sont en bon accord avec les valeurs du gap du matériau CZTS. Comme on peut le voir ; l'effet de la température est accompagné par un léger élargissement du gap chaque fois qu'augmente la température de dépôt (dans ce cas le gap a augmenté de 1.92 à1.93 eV), ceci s'explique par l'effet quantique du à la réduction significative de la taille des grains [32].

#### IV.4.2. Effet de l'épaisseur de la couche



Figure IV. 10. Valeurs des gaps optiques de CZTS en fonction de l'épaisseur des couches minces.

Comme défini précédemment, l'énergie de gap optique a été déterminée en utilisant le modèle de Tauc [33], la méthode a été détaillé par les équations IV.5, 6,7et 8 située dans la partie ci dessus. La figure IV. 10, représente la variation de (Do)<sup>2</sup> en fonction de l'énergie (hv) pour les différents échantillons. La dépendance linéaire de (Do)<sup>2</sup> avec (hv) indique que les couches minces de CZTS sont des semi-conducteurs à transition directe. Les valeurs obtenues de l'énergie du gap sont 1.94 eV et 2eV. L'augmentation de la largeur de la bande interdite peut être expliquée par plusieurs facteurs :

- décalage du seuil d'absorption vers les fortes longueurs d'ondes

- La déformation du réseau (l'évolution des contraintes en fonction de l'épaisseur).

Nous remarquons une augmentation de l'énergie du gap quand l'épaisseur de la couche de CZTS augmente, en relation avec le décalage du seuil d'absorption vers le bleu. Ce décalage est dû à l'accroissement de la concentration des porteurs libres dans le matériau [34]. Il est égal à la variation de l'énergie de gap donnée par l'équation suivante [35]:

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m_e^*} \left(\frac{3n_e}{\pi}\right)^{2/3}$$
(IV.10)

où, h et  $n_e$  sont respectivement la constante de Planck, la masse effective et la concentration des électrons libres.

Ce décalage du seuil d'absorption vers le bleu a été montré aussi par Min-Chul Jun et al [36]. Le décalage vers le bleu est observé pour toutes nos couches minces CZTS. La concentration des porteurs augmente avec l'augmentation de l'épaisseur et atteint une valeur maximale de à 500 nm. Cette augmentation avec l'épaisseur est dû à l'amélioration de la cristallinité des couches.

## Conclusion générale

#### Conclusion

Notre étude a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des couches minces de la CZTS. Ces couches ont été déposées par la technique, spray pneumatique. Le choix de cette méthode est justifié par sa simplicité de sa mise en œuvre, sa souplesse de combiner plusieurs composés.

L'objectif de ce travail est d'élaborer des couches minces de CZTS et d'investiguer l'influence des paramètres de dépôt sur la cinétique de croissance, les propriétés optiques, structurales et électriques. Dans la première série, nous avons changé la température de dépôt de 250C° jusqu'a 350C°.et la deuxième série on a varié l'épaisseur de la couche.

Le résultat de la diffraction des rayons X sur la couche mince, présente la phase tétragonale de CZTS, et que les positions des pics sont situées à des angles  $(2\theta \sim 28^\circ, 47^\circ \text{et} 56^\circ)$  relatifs aux plans (112), (220) et (312) qui appartiennent à la phase cristalline de kesterite.

L'étude de l'effet de la température du substrat montre que les couches de la CZTS obtenues présentent des transmissions de l'ordre de 40% à 65 % pour l'ensemble des couches enregistrées sur une gamme de longueur d'onde variant entre 500 nm et 800 nm.

L'effet de l'épaisseur montre que plus la couche est épaisse plus la transmission est faible.

Les valeurs des gaps optiques sont presque constantes pour tous les échantillons et ont des valeurs comprissent entre 1.9 eV à 2 eV.

## Références Bibliographiques

#### **Références Bibliographiques**

- [1]: Zimmer, Klaus, et al. "In-process evaluation of electrical properties of CIGS solar cells scribed with laser pulses of different pulse lengths." Physics Procedia 56: 1024-1033, (2014).
- [2]: Iljina, J et al. "Formation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorber layers for solar cells by electrodeposition-annealing route." Thin Solid Films 537: 85-89, (2013).
- [3]: Todorov, Teodor K., et al. "Solution-processed Cu (In, Ga)(S, Se) 2 absorber yielding a 15.2% efficient solar cell." Progress in Photovoltaics: Research and Applications 21, 82-87, (2013).
- [4]: Abdallah, Zohra, Fatima Boubekeur, and Abdelkrim Rouabhia. Etude des kesterites (CZTS), pour des applications photovoltaïques. Diss. Université Ahmed Draïa-Adrar, (2016).
- [5]: Wang, Hongxia, and John Bell. "Thin Film Solar Cells Based on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>
   Absorber." Engineering Asset Management and Infrastructure Sustainability. Springer, London. 1011-1018, (2012).
- [6]: Bais, Pierre, et al. "Cationic and anionic disorder in CZTSSe kesterite compounds: a chemical crystallography study." Inorganic Chemistry 56, 11779-11786, (2017).
- [7]: Matsushita, Hiroaki, et al. "Thermal analysis and synthesis from the melts of Cubased quaternary compounds Cu–III–IV–VI4 and Cu<sub>2</sub>–II–IV–VI4 (II=Zn, Cd; III=Ga, In; IV=Ge, Sn; VI=Se)." Journal of Crystal Growth 208, 416-422, (2000).
- [8] : Guitouni, Samira. Elaboration et étude de structures à base de couches minces de ZnO et de chalcogénures (CIS, CZTS) pour des applications photovoltaïques. Thèse de doctorat université de constantine, (2017).
- [9]: Daranfed, Ouarda. "Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>. " Thèse de doctorat Constantine 1, (2013).
- [10]: Zhang, Jun, et al. "Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films prepared by sulfurization of ion beam sputtered precursor and their electrical and optical properties." Rare metals 25, 315-319, (2006).
- [11]: Tanaka, Tooru, et al. "Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by hybrid sputtering." Journal of Physics and Chemistry of Solids 66, 1978-1981, (2005).
- [12] : Sagna, Alphousseyni. Etude et élaboration par Close-Spaced Vapor Transport (CSVT), d'absorbeurs Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> en couches minces polycristallines destinées à la réalisation de photopiles à faible coût, Thèse de doctorat, Perpignan, (2016).
- [13]: Tanaka, Kunihiko, Noriko Moritake, and Hisao Uchiki. "Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>

#### **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors." Solar Energy Materials and Solar Cells 91, 1199-1201, (2007).

- [14]: Mouhli, K., and K. Taraft. "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol gel, mémoire doctorat, Université de Bejai." ,(2010).
- [15]: Ghazzal, Mohamed Nawfal. Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes: application aux couches minces de TiO<sub>2</sub>, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine-Metz, (2008).
- [16]: <u>https://couleur-science.eu/?d=2015/10/28/18/55/14-cest-quoi-un-semi-conducteur.le</u> 15/05/2017.
- [17]: Jouili, Mohamed. Caractérisations mécaniques et microstructurales des films de zircone obtenus par mocvd et Sol-Gel. Diss. (2011).
- [18]: I.Waledlengooro, you m chankang, taka fumikomiya, kikuo, okuyama and Noborotohge, JPn. Japanese Journal of Applied Physics, *L*288, (1998).
- [19]: Rabaste, Sebastien. Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel: applications aux ions terre rare d'Eu<sup>3+</sup> et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, (2003).
- [20]: 0.Boussoum, Analyse asymptotique de quelques problèmes de couches minces thése de magister, université Mouloud Maameri Tizi-Ouzou,(2011).
- [21]: F. Sella, X. Moghrabi, "La fabrication des écrans à cristaux liquides à matrice active les améliorations visent à diminuer les coûts pour rendre les grands formats accessibles un public plus large", Promotion IFI (2003).
- [22]: Washio, Tsukasa, et al. "6% Efficiency Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-based thin film solar cells using oxide precursors by open atmosphere type CVD." Journal of Materials Chemistry 22, 4021-4024, (2012).
- [23]: M. Maâche, "Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse" Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2005).
- [24]: Huertas, Géraldine. Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyt solide vitreux sous forme de couches minces pour des microbatteries au lithium Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, (2006).
- [25]: Fernandes, P. A., P. M. P. Salomé, and A. F. Da Cunha. "Study of polycrystalline Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films by Raman scattering." Journal of alloys and compounds 509,7600-7606, (2011).
- [26]: Just, Justus, et al. "Determination of secondary phases in kesterite Cu2ZnSnS4 thin films by x-ray absorption near edge structure analysis." Applied physics letters 99, 262105, (2011).

- [27]: L. Dabache, Synthèse des couche minces de Kesterite, l'effet du recuit sous vide, Mémoire de Mastre, Univ Ferhat Abbas-Sétif 1,(2019).
- [28]: Courel, Maykel, et al. "Optimization of physical properties of spray-deposited Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films for solar cell applications." Materials & Design 114, 515-520, (2017).
- [29]: Hunge, Y. M., et al. "Visible light assisted photoelectrocatalytic degradation of sugarcane factory wastewater by sprayed CZTS thin films." Journal of Physics and Chemistry of Solids, 111, 176-181, (2017).
- [30]: S.Blilita,Elaboration et étude des propriétés des couche minces de SnO<sub>2</sub> déposé par dip coating et spray ultrasoniqu Mémoire de Mastre,Univ Ferhat Abbas-Sétif 1,(2020).
- [31]: Pal, Krishan, et al. "Current challenges and future prospects for a highly efficient (> 20%) kesterite CZTS solar cell: A review." Solar Energy Materials and Solar Cells, 196,138-156, (2019).
- [32]: Leitao, J. P., et al. "Photoluminescence and electrical study of fluctuating potentials in Cu<sub>2</sub> ZnSnS<sub>4</sub>-based thin films." Physical Review B 84, 024120, (2011).
- [33]: J. Tauc, A. Menth, "States in the gap", Journal of Non-Crystalline Solids, 8, 569-585, (1972).
- [34]: L. A. Goodman, "Liquid-crystal displays-electro-optic effects and addressing techniques", RCA Review, 35, 613-651, (1974).
- [35]: J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, "Effect of high substrate temperature on Aldoped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition", Materials Science Chapitre III115and Engineering B, 103, 9-15, (2003).
- [36]: M-C. Jun, S-U. Park, J-H. Koh, "Comparative studies of Al-doped ZnO and Gadoped ZnO transparent conducting oxide thin films", Nanoscale research letters, 7, 639 (1-6), (2012).

#### <u>Résumé</u>

Le présent travail porte sur la synthèse et la caractérisation de la CZTS, utilisés comme absorbeurs dans les cellules photovoltaïques. Le travail a été consacré à l'élaboration du composé quaternaire sous forme de couches minces et leurs caractérisations optiques. Les couches minces de CZTS ont été déposées par spray pneumatique sur des substrats en verre déjà chauffé à 250°C. Pour aboutir à une cristallinité suffisante et de bonne qualité, la couche a subi un traitement de recuit à 320°C et 350°C. L'étude par diffraction des rayons X après recuit a permis l'identification de la phase hexagonale de la CZTS. Les propriétés optiques sont influencées par les traitements thermiques. La mesure des propriétés optiques fondamentales effectuée sur ces films après le recuit présente des transmissions de l'ordre de 40% à 68% et des gaps optiques direct égal à 1.9 eV et 2 eV valeur très adapté au spectre solaire.

#### **Abstract**

In this work, the main objective was devoted to the growth and the characterization of CZTS thin films used in photovoltaic conversion. Thin films of the quaternary compound were deposited by spray method onto glass substrates heated at 250°C. To improve the quality of this film, it needed to be more crystallized by annealing at 320°C and 350°C. The X ray diffraction study revealed that the annealed film showed a hexagonal phase of CZTS. Optical properties are influenced by heat treatments. The measurement of the fundamental optical properties carried out on these films after annealing presents transmissions of the order of 40% to 68% and direct optical gaps equal to 1.9eV and 2 eV, these values are very suitable for the solar spectrum.