

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 20 août 1955-Skikda

Faculté des Sciences

Département de Physique



THÈSE

Présentée par

Oussama MOHAMMED CHERIF

En vue de l'obtention du

DOCTORAT LMD DE L'UNIVERSITE 20 AOÛT 1955-SKIKDA

Spécialité : **Physique des Matériaux**

**Thème : Élaboration et caractérisation de couches minces
 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) pour la conversion photovoltaïque**

Soutenue le : 02 / 02 / 2021

Devant le jury :

A. OTMANI	Professeur	Université 20 août 1955-Skikda	Président
MY. DEBILI	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba	Examineur
N. BENSLIM	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba	Examineur
A. MEFTAH	Professeur	Université 20 août 1955-Skikda	Directeur de thèse

Dédicace

Louange à ALLAH le Tout Puissant de m'avoir donné la santé, la volonté et la patience pour réaliser ce travail. Merci ALLAH

Je dédie cette thèse

A mes Parents,

A mes Frères et Sœurs,

A tous les membres de ma Famille,

A mes Amis.

Remerciements

Le présent travail a été effectué en partie au Laboratoire de Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces et Interfaces (LRPCSI) de l'université 20 août 1955-Skikda, je remercie son Directeur le Professeur Fayçal DJAZI pour m'avoir facilité l'accès et mis à ma disposition les moyens matériels nécessaires à la réalisation de cette thèse.

*Je remercie mon Directeur de thèse Monsieur **Ali MEFTA**H, Professeur à l'université 20 août 1955-Skikda, pour m'avoir guidé et suivi tout au long de ce travail. Je lui exprime mon respect et ma gratitude pour son aide, ses précieuses orientations et ses remarques pertinentes.*

*J'adresse mes remerciements à Monsieur **Amara OTMANI**, Professeur à l'université 20 août 1955-Skikda, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.*

*J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur **Noureddine BENSLIM** et à Monsieur **Mohamed Yacine DEBILI**, Professeurs à l'université Badji Mokhtar-Annaba pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être membre du jury et examiner ce travail.*

*Monsieur **Nadir ATTAF**, Professeur à l'université Mentouri-Constantine1 a suivi et participé à la progression de ma recherche. Il m'a permis d'accéder à des équipements du Laboratoire des Couches Minces et Interfaces de l'université Mentouri-Constantine1 pour la caractérisation des échantillons. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Abdenour KABIR**, Professeur à l'université 20 août 1955-Skikda, pour l'intérêt soutenu qu'il a manifesté tout au long de ce travail, ses conseils, son aide et ses orientations.*

*Je suis très reconnaissant à Madame **Safia ALLEG**, Professeure à l'université Badji Mokhtar-Annaba de m'avoir autorisé à utiliser le diffractomètre DRX du laboratoire de Magnétisme et Spectroscopie des Solides.*

Je tiens aussi à remercier particulièrement mes parents qui m'ont toujours soutenu tout au long de mes études. Je leur en suis très reconnaissant.

Table des matières:

<i>Introduction générale</i>	1
CHAPITRE I: Généralités sur la conversion photovoltaïque	3
I.1. L'énergie solaire	4
I.2. Historique du photovoltaïque	4
I.3. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire.....	6
I.4. Les différentes filières photovoltaïques.....	7
I.4.1. La première génération	7
I.4.2. La deuxième génération.....	9
I.4.3. La troisième génération	13
I.5. Les cellules de type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	16
I.5.1. Le matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)	16
I.5.2. Les cellules solaires à base de CZTS.....	16
Références du chapitre I.....	20
CHAPITRE II: Propriétés des couches minces Cu_2XSnS_4 ($X = \text{Zn}, \text{Mn}$ et Cd) et les techniques de dépôt	22
II. 1. Propriétés fondamentales du $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS).....	23
II.1.1. La structure cristalline	23
II.1.2. Les phases secondaires dans le CZTS	27
II.1.3. Identification de la phase CZTS et les phases secondaires associées	28
II.1.4. Propriétés électriques	32
II.1.5. Propriétés optiques	34
II.2. Propriétés fondamentales du $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ (CCTS) et du $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (CMTS)	34
II.2.1. Structure cristallographique	34
II.2.2. Phases secondaires	37
II.2.3. Propriétés électriques	39
II.2.4. Propriétés optiques	40
II.3. Techniques de dépôt.....	41
II.3.1. Méthodes physiques	41
II.3.1.1. Pulvérisation cathodique	41
II.3.1.2. Evaporation thermique	42

II.3.1.3. L'ablation Laser	43
II.3.2. Méthodes chimiques.....	45
II.3.2.1. L'électrodéposition.....	45
II.3.2.2. Dépôt par technique sol-gel.....	47
II.3.2.3. Dépôt par spray pyrolyse.....	48
Références du chapitre II	52

CHAPITRE III: Techniques expérimentales 60

III.1. Elaboration des échantillons	61
III.1.1. Première série d'échantillons : le $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$	61
III.1.1.1 Montage du dépôt utilisé.....	61
III.1.1.2. Préparation des solutions	62
III.1.1.3. Le substrat	63
III.1.1.4. Le dépôt	64
III.1.2. Deuxième série d'échantillons : le $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$	64
III.1.2.1. Appareillage utilisé et conditions expérimentales	64
III.1.2.2. Préparation des solutions	65
III.2. Techniques de caractérisation	67
III.2.1. Caractérisation structurale.....	67
III.2.2.2 Spectrométrie à Dispersion d'Energie	71
III.2.3. Spectroscopie Raman.....	72
III.2.4. Mesure des épaisseurs par profilométrie mécanique	73
III.2.5. Spectroscopie UV-Visible.....	74
III.2.5.1. Mesure de la transmittance	74
III.2.5.2. Détermination du coefficient d'absorption	75
III.2.5.3. Détermination du gap optique :	76
III.2.6. Mesure de la résistivité électrique.....	76
Références du chapitre III	78

CHAPITRE IV: Résultats expérimentaux et interprétations 79

IV.1. Composition chimique et morphologie	80
a) $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$	80
b) $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$	84

IV.2. Propriétés structurales.....	85
a) $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$	86
b) $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$	90
IV. 3. Analyse par spectroscopie Raman	94
IV.4. Propriétés optiques.....	95
a) $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$	95
b) $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$	99
IV. 5. Propriétés électriques.....	102
a) $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$	102
b) $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$	103
Références du chapitre IV.....	105
 <i>Conclusion générale</i>	 108

Introduction générale

A l'heure actuelle, la source principale de l'énergie utilisée par l'humanité provient des combustibles fossiles, qui sont principalement constitués de carbone et d'hydrogène telles que: le pétrole et le gaz naturel. Dans un contexte de raréfaction de ces derniers et du phénomène de réchauffement climatique, d'autres voies de production d'énergie restent à explorer. Selon les estimations, chaque année le soleil rayonne à la terre 40 000 fois les besoins énergétiques que l'humanité consomme sous forme d'énergies fossiles. Malgré cela, l'énergie solaire reste un domaine assez peu exploité. Le potentiel solaire algérien figure parmi les plus importants du monde. Plus de 2.000.000 km² du pays reçoivent un ensoleillement de l'ordre de 2.500 kWh/m²/an. L'Algérie s'est engagée sur la voie des énergies renouvelables afin d'apporter des solutions globales et durables aux défis environnementaux et aux problématiques de préservation des ressources énergétiques d'origine fossile.

L'énergie solaire, comme son nom l'indique, est l'énergie tirée du rayonnement solaire. On peut distinguer aujourd'hui deux formes principales d'énergie solaire : thermique et photovoltaïque. C'est à cette dernière que nous nous intéressons particulièrement dans cette thèse. L'énergie solaire photovoltaïque est l'électricité produite par transformation du rayonnement solaire par le biais d'une cellule photovoltaïque. Aujourd'hui, il existe deux générations de cellules photovoltaïques à l'échelle industrielle : les cellules de première génération qui sont à base de silicium (dites parfois silicium massif) et les cellules de la deuxième génération dites couches minces qui sont principalement à base de CdTe et/ou de CIGS (Cu, In, Ga, Se). A l'échelle de laboratoire, le rendement de conversion photovoltaïque des cellules à base de silicium a atteint 25% et dans les cellules à base de CdTe et CIGS 22%. Cependant, malgré le rendement prometteur de ces cellules solaires, le coût de fabrication élevé des cellules à base de silicium, la toxicité du cadmium dans les cellules à base de CdTe et la pénurie d'indium dans les cellules à base de CIGS sont des obstacles qui poussent les chercheurs à développer un nouveau matériau pour des applications photovoltaïques constitué à la fois d'éléments moins coûteux et non toxiques.

Dans ce contexte, un nouveau matériau absorbeur le Cu₂ZnSnS₄ noté CZTS fait l'objet de beaucoup d'attention pour son utilisation dans les cellules photovoltaïques en couches minces. Constitué de cuivre, de zinc, d'étain et de soufre, des éléments abondants et non toxiques, il possède d'excellentes propriétés optiques pour les applications photovoltaïques. Il a un gap direct de 1.5 eV, optimal pour la conversion et un très grand coefficient d'absorption

supérieur à 10^4 cm^{-1} dans le domaine de la lumière visible. Alors qu'il est connu depuis 1988, ce matériau n'a connu d'études sérieuses que depuis une décennie face à la rareté et la cherté des éléments d'indium et de tellure ainsi que de la toxicité du cadmium dans les cellules solaires à base de CdTe et CIGS. Un rendement de 11% a été obtenu dans une cellule solaire à base de CZTS en 2018. Récemment, afin d'améliorer les propriétés physiques du matériau absorbeur CZTS, certains métaux comme le manganèse ou le cadmium ont été utilisés comme substitut ou ajout au zinc dans les couches minces de CZTS conduisant au développement de nouveaux absorbeurs le $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ et le $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ avec ($0 \leq x \leq 1$). En effet, un rendement de 7.59% a été obtenu à travers une cellule solaire $\text{Cu}_2(\text{Zn,Mn})\text{Sn}(\text{S,Se})_4$ à un taux de substitution de Mn de 5%, alors qu'une cellule de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se}_4)$ pure a donné un rendement de 6,42%. D'autre part, un rendement de 9.24 % a été obtenu dans une cellule de $\text{Cu}_2(\text{Zn,Cd})\text{SnS}_4$ à un taux de substitution de Cd de 40%, tandis qu'une cellule $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pure a donné un rendement de 5.3%. Cependant, l'objectif des travaux rapportés dans cette thèse est de mettre en évidence l'influence de la substitution du zinc par le manganèse et/ou le cadmium dans les couches minces $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ et $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ sur les propriétés physiques de ces dernières. A cet effet, des couches minces $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ et $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ ont été déposées par spray pyrolyse sur des substrats en verre et caractérisées de point de vue structurale, optique, morphologique et électrique. Cette thèse est structurée en quatre chapitres.

Le premier chapitre expose des généralités sur la conversion photovoltaïque. Il décrit le principe de fonctionnement d'une cellule solaire, les différentes filières de cellules solaires et ses architectures ainsi que les motivations qui rendent le matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ un alternatif prometteur pour la conversion photovoltaïque. Le deuxième chapitre est consacré à une étude bibliographique approfondie sur les couches minces $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ et $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, rappelant leurs propriétés structurales, optiques, électriques et les différentes techniques d'élaboration. Le troisième chapitre décrit le mode opératoire, les conditions expérimentales et les techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons. Le quatrième et dernier chapitre présente les résultats expérimentaux et leur interprétation.

CHAPITRE I

Généralités sur la conversion photovoltaïque

Dans ce chapitre, nous donnons un aperçu sur l'état de l'art de l'énergie photovoltaïque, l'histoire des cellules solaires en couches minces et le nouveau défi qui consiste à produire de l'énergie solaire à un coût moindre en utilisant des cellules solaires à bases de CZTS.

I.1. L'énergie solaire

Au même titre que l'eau et l'air, le soleil est à la base de la vie sur terre, à laquelle il apporte chaleur et lumière. Inépuisable, disponible et non polluante, l'énergie solaire comme son nom l'indique est l'énergie tirée du rayonnement solaire. Cette énergie fournit toutes les 50 minutes de quoi répondre à la consommation annuelle des habitants de la planète. Le défi est de recueillir une part, même infime, de cette énergie calorifique et rayonnante. On peut distinguer aujourd'hui deux formes principales d'énergie solaire :

- **Le solaire thermique** qui consiste à capter l'énergie thermique du rayonnement solaire dans le but de chauffer un fluide liquide ou gaz. L'énergie reçue par le fluide peut être ensuite utilisée directement (eau chaude sanitaire, chauffage, etc.) ou indirectement (production de vapeur d'eau pour entraîner des alternateurs et ainsi obtenir de l'énergie électrique, production de froid, etc.). Dans ce dernier cas, on parle de solaire thermodynamique.
- **Le solaire photovoltaïque** qui transforme directement le rayonnement solaire en électricité grâce à des panneaux formés de cellules de semi-conducteurs faisant l'objet de cette thèse.

I.2. Historique du photovoltaïque

La conversion de la lumière solaire en électricité est basée sur le principe de l'effet photovoltaïque découvert en 1839 par le physicien français Alexandre Edmond Becquerel [Bec39]. Ce dernier a constaté l'existence de petites quantités d'électricité lorsque des électrodes de platine recouvertes de chlorure d'argent ou de bromure d'argent plongées dans une solution acide et exposées à la lumière. En 1873, Willoughby Smith et son assistant Joseph May ont observé le phénomène de photoconductivité de sélénium, et en 1876, William Grylls Adams et Richard Evans Day [Ada76] ont découvert que l'illumination d'une jonction entre le sélénium et le platine a aussi un effet photovoltaïque. En 1883, Charles Fritts [Fri83] met au point la première cellule fonctionnelle à base de sélénium et d'or avec un rendement d'environ 1%. En 1950, le co-inventeur du transistor William Bradford Shockley a présenté une explication de la méthode de fonctionnement de la jonction p-n et a ainsi posé les bases

théoriques des cellules solaires utilisées aujourd'hui. Sur ces bases, Daryl Chapin, Gerald Pearson et Calvin Fuller [Cha54] ont développé la première cellule photovoltaïque (PV) à base de silicium avec une surface de 2 cm² et un rendement de 6 % et l'a présentée au public le 25 avril 1954. Au cours des années suivantes, le rendement a été augmenté à 10%. En raison des prix élevés des cellules solaires (le prix par Watt était d'environ 1000 fois plus élevé que le prix actuel), ils n'étaient utilisés que pour l'alimentation des satellites. Depuis lors, d'énormes progrès ont été réalisés dans le domaine du photovoltaïque. Aujourd'hui, face à la pénurie possible de matières fossiles et la nécessité de lutter contre le réchauffement climatique, l'énergie solaire photovoltaïque occupe une place de choix dans les politiques énergétiques de tous les pays. Entre 2011 et 2020, la capacité totale installée [Les20] est passée de 70 Gigawatts à 619 Gigawatts (Fig .I.1).

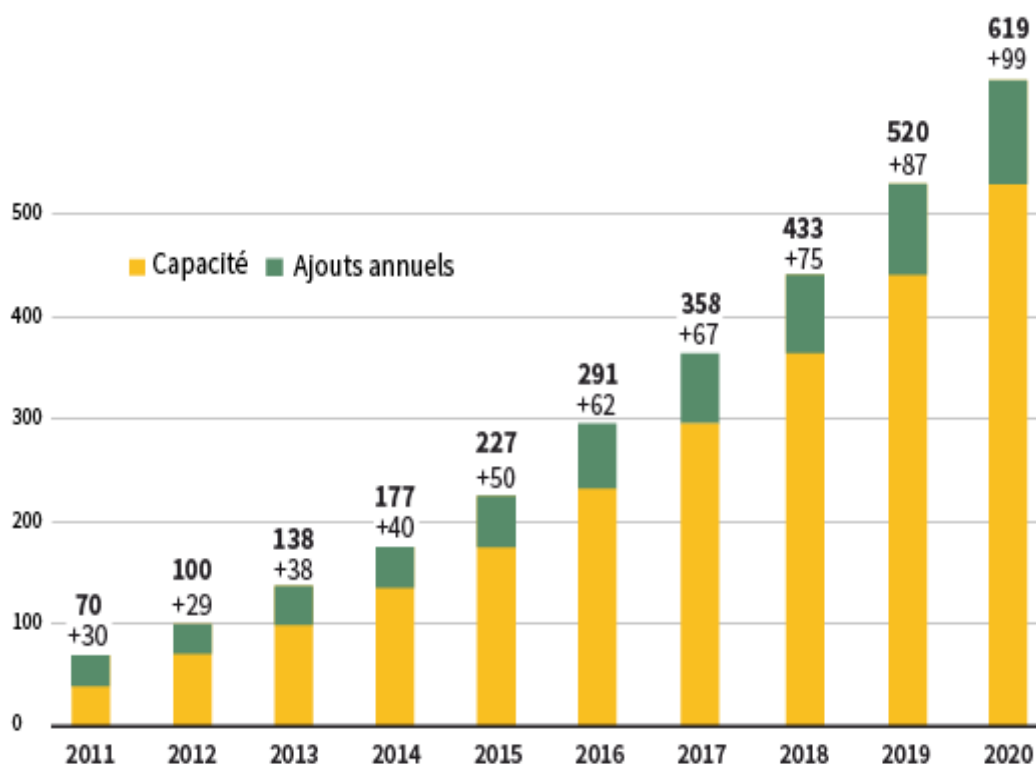


Figure I.1 : Capacités et ajouts mondiaux de l'énergie solaire photovoltaïque en GW [Les20].

I.3. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire

En règle générale, les cellules solaires sont constituées de semi-conducteurs. Les atomes possèdent des électrons présentant des niveaux d'énergie discrets bien définis et sont alors sur leur bande de valence. Lorsque les photons de la lumière tombent sur un dispositif (PV), trois phénomènes peuvent en résulter. Les photons peuvent être absorbés par le matériau, réfléchis ou transmis dans le dispositif. Dans les deux derniers cas, aucun courant n'est généré. Par contre dans le cas de l'absorption, les photons absorbés transfèrent leur énergie aux électrons, au point de les exciter et ainsi les forcer à passer de la bande de valence vers la bande de conduction créant ainsi une paire électron-trou. Seuls les photons dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de gap (E_g) du semi-conducteur sont capables de créer de telles paires (Fig.I.2).

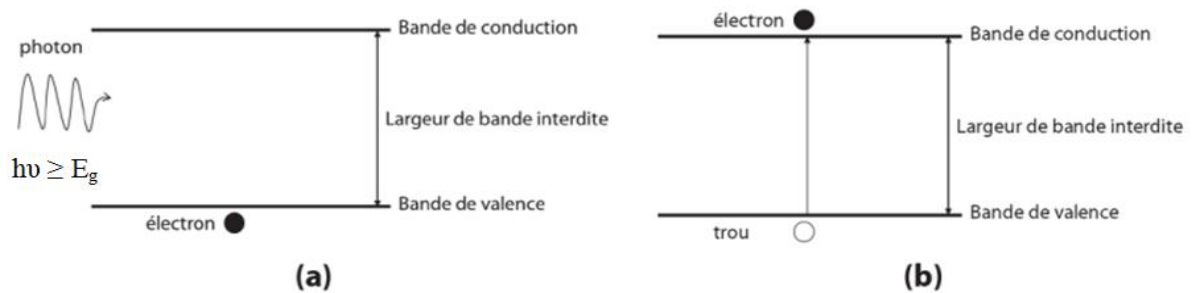


Figure I.2 : Absorption d'un photon par un semi-conducteur. (a) Avant l'absorption, l'électron est à l'état fondamental dans la bande de valence. (b) Après l'absorption, l'électron est dans la bande de conduction.

La durée de vie des paires électrons-trous créées est très courte. Si aucun dispositif spécifique n'est mis en place, les électrons libres et les trous se recombinent rapidement pour dissiper le surplus d'énergie lié à la création de cette paire électron-trou. Ce dispositif se fait pratiquement par la création d'une jonction p-n. Si on met en contact deux semi-conducteurs dopés respectivement p et n, sous l'effet de la lumière, les porteurs de charges créés vont diffuser de part et d'autre jusqu'à l'établissement de l'équilibre créant une zone appelée zone de charge d'espace. Le champ électrique, induit dans cette zone, va séparer les électrons des trous interdisant ainsi la recombinaison. De cette façon, une force électrique est créée et peut alimenter un circuit extérieur (Fig. I.3).

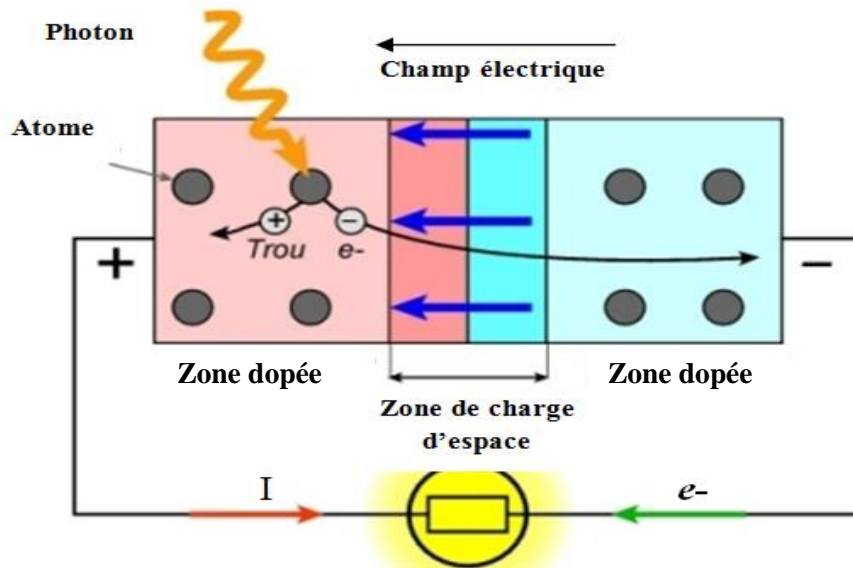


Figure I.3 : Schéma du principe de fonctionnement d'une jonction p-n sous éclairage.

I.4. Les différentes filières photovoltaïques

Une large gamme de technologies de cellules solaires utilisant différents types de matériaux est disponible sur le marché actuel. Les technologies photovoltaïques sont généralement classées en trois générations, en fonction du matériau de base utilisé et de leur niveau de maturité commerciale.

I.4.1. La première génération

Les cellules de cette génération, réalisées en technologie dites « silicium massif », sont basées sur le silicium cristallin comme matériau absorbant. Aujourd'hui, le marché mondial des cellules photovoltaïques est largement dominé par les cellules à base de silicium cristallin (plus de 80% de la part du marché). Les cellules solaires de cette génération doivent ce succès à la disponibilité du silicium, à la maîtrise des procédés de fabrication et à l'automatisation des différentes étapes de fabrication. On distingue deux types de cellules de cette génération:

➤ Cellules à base de silicium monocristallin

Le silicium monocristallin présente les meilleures propriétés électroniques grâce à sa haute pureté et à sa structure composée d'un seul grain. Il est élaboré suivant le procédé de Czochralski (Cz) ou par purification par fusion de zone (Fz). Ces procédés sont réalisés à très haute température en phase liquide. À la fin du procédé, le produit se présente sous forme de

lingots cylindriques. Ces cylindres seront découpés en plaquettes de 300 μm d'épaisseur. Cette épaisseur est nécessaire pour assurer une stabilité mécanique. L'étape de découpage entraîne une perte du matériau atteignant presque la moitié. Les plaquettes de silicium sont ensuite dopées uniformément p ou n, selon leur position dans la cellule solaire. Plusieurs procédés existent, mais le plus utilisé en industrie est « la diffusion thermique ». Ce procédé consiste à réchauffer les plaquettes entre 800 et 900 °C avant l'injection dans le milieu d'un gaz contenant la solution dopante (par exemple du chlorure de phosphore (type n) ou de diborane (type p)). Dès la fin de cette étape, les plaquettes peuvent être assemblées pour donner naissance à une cellule photovoltaïque cristalline. L'inconvénient de ce type de cellules est leur coût de fabrication élevé. Les avantages sont leurs rendements de conversion qui varient de 15 à 20 % en industrie et de 20 à 27% en laboratoire. Leur durée de vie est longue et peut atteindre 30 ans, ce qui amortira leur coût.

➤ **Cellules à base de silicium polycristallin**

Le silicium polycristallin est moins raffiné que le monocristallin. Il est obtenu à partir des résidus provenant de la fabrication du silicium monocristallin. Le procédé de fabrication consiste en la refonte de ces résidus suivie d'une solidification unidirectionnelle sous forme de structure colonnaire polycristalline à gros grains. Le produit final se présente aussi sous forme de lingot qui nécessite une étape de découpe en fines plaquettes à l'aide d'une scie à fil. Ce découpage permet de diminuer les pertes dues à l'étape de découpe préjudiciable par la scie diamantée. Malgré sa pureté inférieure à celle du silicium monocristallin, ce matériau est le plus utilisé dans l'industrie photovoltaïque grâce à son coût avantageux et son efficacité qui n'est pas des moindres (jusqu'à 16 à 17 %) [Zai17].

Le silicium polycristallin se présente également sous forme de ruban. Des plaquettes minces de silicium polycristallin (environ 200 μm d'épaisseur) sont fabriquées à partir d'un ruban souple de carbone passant dans un bain de silicium fondu. Le silicium cristallise le long du ruban de carbone par adhérence. Le carbone situé entre les plaquettes de silicium cristallisé est éliminé par brûlage sous oxygène. Cette technique permet de s'affranchir l'étape de découpe qui conduit à une grande perte de matière. Le rendement des cellules obtenu par cette technologie est de 13 à 14% [Zai17]. L'inconvénient de ces cellules, fabriquées avec du silicium polycristallin ou monocristallin, reste toujours dans le coût de fabrication élevé dû à la grande consommation d'énergie pour raffiner le silicium.

Le coefficient d'absorption de silicium cristallin étant d'environ de 10^3 cm^{-1} , les plaquettes doivent être assez épaisses (environ 200 μm) pour absorber la lumière du soleil. Ce qui limite la

réduction de l'épaisseur des cellules à base de silicium cristallin (monocristallin ou polycristallin) entraînant ainsi des coûts de matière première élevés. Cependant dans l'objectif de baisser le coût de fabrication, une nouvelle génération de cellules solaires dite couches minces a vu le jour.

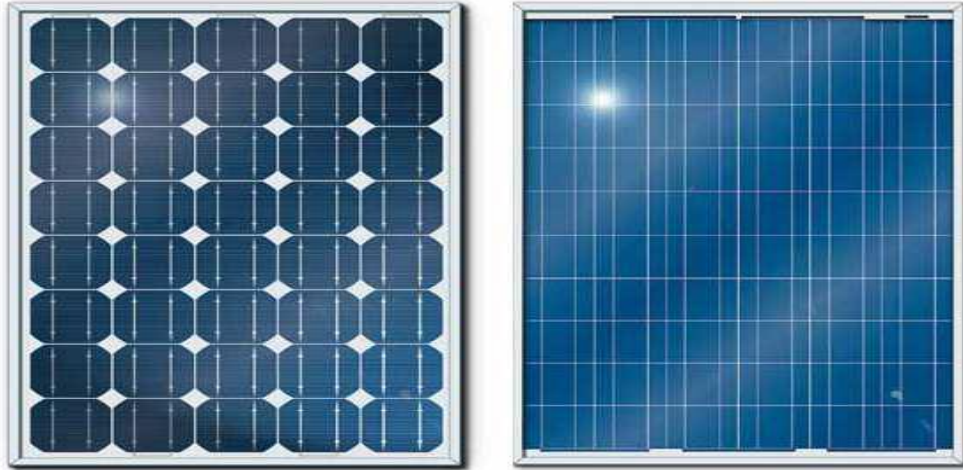


Figure I.4 : Panneaux solaires en silicium cristallin : silicium monocristallin (à gauche) et silicium polycristallin à droite.

I.4.2. La deuxième génération

La deuxième génération de cellules solaires est basée sur la technologie de couches minces inorganiques. Le principe des cellules à couches minces est d'utiliser un matériau absorbant avec un coefficient d'absorption élevé par rapport au silicium cristallin. Ce qui permet la possibilité d'utiliser des matériaux absorbants beaucoup plus minces d'environ 2 μm d'épaisseur (100 fois moins que le Silicium cristallin), réduisant ainsi la quantité de matière première nécessaire. Les cellules de cette génération sont constituées de silicium amorphe, de tellure de cadmium (CdTe), des chalcopyrites (CIS, CIGS) et tout récemment le CZTS qui fait l'objet de notre étude et qui sera traité au paragraphe I.5.

➤ Cellules à base de silicium amorphe (a-Si:H)

Le silicium amorphe est devenu intéressant pour des applications photovoltaïques lorsque la possibilité de diminuer ses défauts par hydrogénation a été découverte [Abe09]. Ce matériau possède un gap direct de 1.7 eV et un coefficient d'absorption plus élevé que celui du silicium cristallin. Ainsi, une épaisseur de cellule de 0,5 μm est suffisante pour absorber une grande partie de la lumière solaire. Les couches minces de a-Si:H sont obtenues grâce à

l'injection de silane (un gaz de formule SiH_4) et d'hydrogène, selon la technique du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). L'application d'une tension radiofréquence entre deux électrodes parallèles placées à proximité du substrat génère un plasma pouvant dissocier le silane, et ainsi favoriser le dépôt de silicium. Cette technique permet d'utiliser des substrats de faible coût comme le verre ou certains polymères. L'établissement d'une jonction nécessite une troisième couche de silicium intrinsèque (i, non dopé) à insérer entre les deux couches dopées n et p, les cellules au silicium amorphe ont donc des jonctions p-i-n (Fig. I.5). Le rendement de ces cellules ne dépasse pas les 12% [Dar13]. Les avantages du silicium amorphe (a-Si:H) consistent en son dépôt à basse température d'environ 200°C avec des coûts réduits, son aptitude à être déposé sur des grandes surfaces et la possibilité de produire du courant sous faible éclaircissement. Les inconvénients majeurs du silicium amorphe (a-Si:H) consistent en son rendement limité et la dégradation des cellules suite à la libération de l'hydrogène (leurs performances diminuent rapidement de 10% à 20% de leur puissance durant les trois à six premiers mois d'exploitation).

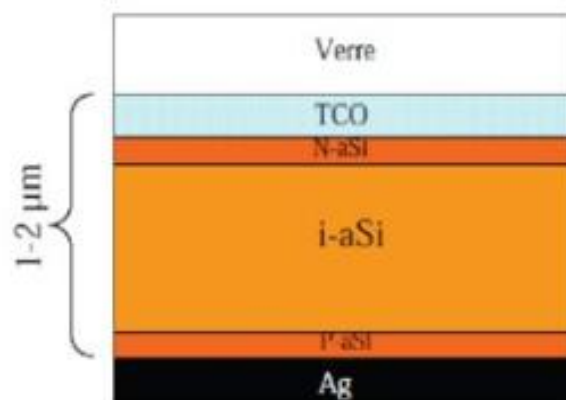


Figure I.5 : Architecture d'une cellule solaire à base de a-Si:H.

➤ Cellule à base de tellure de cadmium (CdTe)

Le tellure de cadmium (CdTe) est utilisé depuis longtemps comme candidat optimal pour les applications photovoltaïques en couches minces. Il possède toutes les qualifications pour atteindre des rendements approchant ceux du silicium cristallin, à savoir son gap direct de 1.45 eV parfaitement adapté au spectre solaire et son coefficient d'absorption élevé (10^5 cm^{-1}). Dans les cellules solaires [Gre15], le CdTe est employé en tant que semi-conducteur

dopé p. Un autre matériau de type (n) est donc requis pour réaliser la jonction p-n ; à savoir du sulfure de cadmium (CdS) dopé n (Fig. I.6), (de grande bande interdite $E_g = 2.4 \text{ eV}$). Un rendement de 21.5% de cellules solaires à base de CdTe a été obtenu par l'entreprise First Solar en 2015 (fabricant American de panneaux solaires) [Sol15]. À cause de la toxicité du cadmium et la rareté du tellure, le développement de cette filière est pratiquement abandonné. Cependant, une autre filière de cellules solaires appelée CIGS dépourvues d'éléments toxiques a vu le jour comme un alternatif aux cellules à base de CdTe.

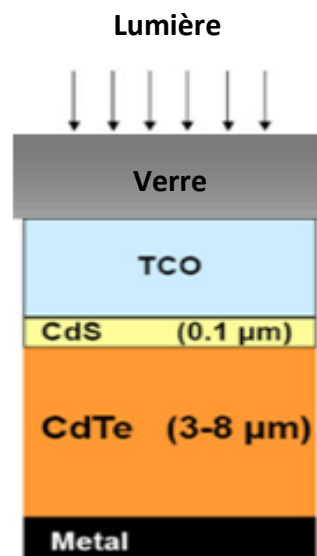


Figure I.6 : Architecture d'une cellule solaire à base de CdTe.

➤ Cellules à base de chalcopyrite Cu(InGa)Se_2 (CIGS)

Le Cu(InGa)Se_2 (CIGS) est un semi-conducteur à gap direct, il est naturellement dopé p. Il a vu le jour comme un alternatif du (CdTe). Les cellules solaires à base de CIGS sont certainement parmi les plus efficaces de la filière de cellules en couches minces. L'intérêt des cellules CIGS est d'exploiter un matériau dont on peut ajuster le gap en adaptant le rapport atomique In/Ga, ce qui permet d'optimiser l'absorption du spectre solaire. Le gap peut ainsi varier de 1 eV (CuInSe_2 pur) à 1.7 eV (CuGaSe_2 pur) [Jac11]. Le CIGS a un coefficient d'absorption assez élevé qui dépasse 10^5 cm^{-1} pour un gap de 1.5 eV [Sta02]. Les cellules à base de CIGS sont des empilements de différentes couches, commençant par une couche de molybdène déposée sur un substrat de verre comme contact arrière. Au-dessus, on a la couche absorbante de CIGS (type p), une couche ultrafine de CdS (type n) qui forme l'hétérojonction

avec le CIGS, une couche de ZnO intrinsèque et une fine couche transparente TCO (Transparent Conducting Oxide) en ZnO dopé aluminium qui assure la liaison électrique avec les contacts de surface (Fig. I.7). Un rendement de 21.7% a été obtenu en laboratoire par P. Jackson et al. [Jac15], le rendement industriel étant de 13.5% [Wik19]. Semblable à la filière des cellules à base de CdTe, la toxicité du cadmium (dans la couche CdS de type n) et la pénurie d'indium qui devient de plus en plus cher et rare représentent un inconvénient dans les cellules solaires à base de CIGS.

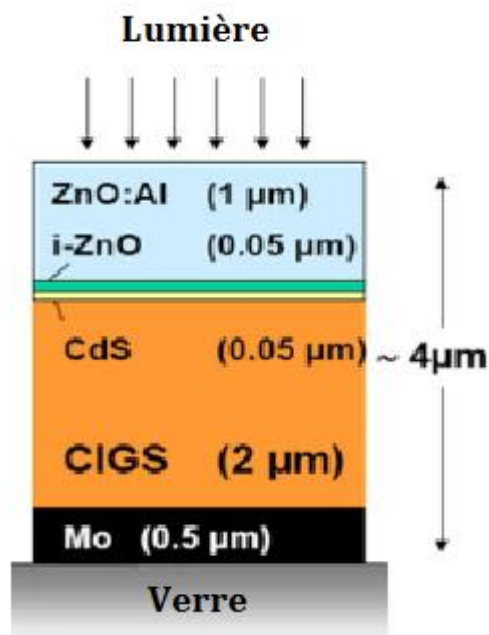


Figure I.7 : Architecture d'une cellule solaire à base de CIGS.

➤ Les cellules de type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Ces cellules, faisant l'objet de cette étude, sont intéressantes pour produire de l'énergie avec des éléments à faible coût et non toxiques. La rareté et le coût élevé de l'indium, du gallium et du tellure, la restriction sur l'utilisation des métaux toxiques comme le cadmium suscitent des préoccupations majeures et limitent donc la production des cellules solaires à base de CdTe et CIGS. Ces dernières années, le matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ noté (CZTS) semble représenter un alternatif sérieux. C'est un matériau pour lequel la recherche est en pleine expansion, puisqu'il est composé d'éléments abondants dans la croûte terrestre (Cu: 50 ppm, Zn: 75 ppm, Sn: 2.2 ppm, S: 260 ppm) et il possède une toxicité extrêmement faible. Les caractéristiques de ces cellules de type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sont présentées au paragraphe I.5.

I.4.3. La troisième génération

C'est la génération de cellules solaires la plus récente en cours d'étude. Développée pour le moment surtout à l'échelle de laboratoire car pas assez mature pour le développement à l'échelle industrielle, elle est destinée à un marché complémentaire aux technologies de première et deuxième génération de par leur rendement inférieur. Elle peut être regroupée en différentes catégories :

➤ Les cellules solaires multi-jonctions (tandem)

Les cellules solaires multi-jonctions sont perçues comme une réussite technologique pour fournir des cellules solaires à haut rendement pour les applications spatiales. Le principal intérêt des cellules multi-jonctions réside dans leur aptitude à convertir une partie beaucoup plus importante du spectre solaire que les cellules de première et deuxième génération (avec une seule jonction) grâce à l'utilisation en série de plusieurs cellules ayant des valeurs de bande interdite différentes (Fig. I.8). Jusqu'à présent, les cellules solaires à base de multi-jonctions (III-V) sont les plus efficaces du marché. C. H. Henry [Hen80] a démontré par calcul qu'un rendement de 72% pour multi-jonctions de 36 gaps différents et 56% pour seulement trois jonctions de gaps différents peut être atteint. Un rendement de 40.7% a été obtenu par R. King et al. [Kin07] en utilisant une cellule à triple jonctions GaInP/GaInAs/Ge. Malgré leur rendement le plus élevé parmi toutes les technologies photovoltaïques concurrentes, leur coût élevé reste le principal obstacle pour les applications terrestres.

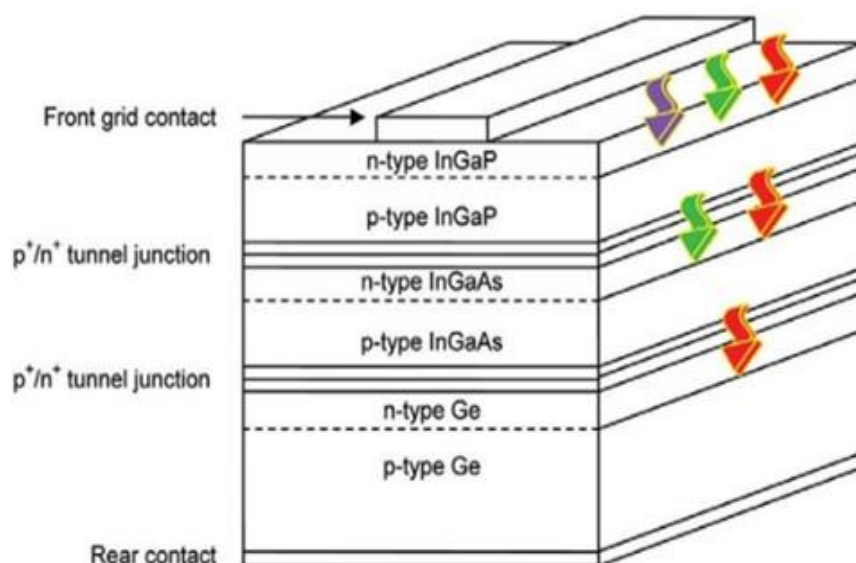


Figure I.8 : Structure d'une cellule à triple jonctions (GaInP/GaInAs/Ge).

➤ Les cellules sensibilisées ou cellules Grätzel

Grâce aux travaux de Michael Grätzel, les cellules à pigments photosensibles ont vu le jour en 1991 à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne [EPF13]. Elles s'inspirent directement de la photosynthèse pratiquée par les végétaux. Ces cellules se composent d'un substrat en verre recouvert en surface d'une couche conductrice transparente comme l'oxyde d'étain dopé au fluor $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO) sur laquelle est déposée une couche poreuse semi-conductrice de type n comme le dioxyde de titane (TiO_2). Un colorant telle la polypyridine au ruthénium est inséré à l'intérieur de cette dernière couche (leur fonction est comparable à celle de la chlorophylle des végétaux). Le dispositif est complété par une couche d'électrolytes contenant le couple I_3/I^- (iodure-triiodure), puis par la cathode qui forme la paroi inférieure de la cellule (il s'agit généralement d'un film de platine déposé sur un verre conducteur) (Fig. I.9). La lumière solaire provoque l'éjection d'un électron hors du colorant. Il diffuse ensuite dans le semi-conducteur, jusqu'à rejoindre l'anode. Ce mouvement n'est possible que pour une seule raison, l'électrolyte donne des électrons au colorant qui vient d'en perdre, avant que la charge négative excitée puisse se recombinaison. L'accumulation des électrons dans la partie haute de la cellule cause alors l'apparition d'une différence de potentiel. La première cellule solaire constituée à colorant a été proposée en 1991 par Grätzel et O'Reagan [Gra91]. La cellule présentée dans ce travail permettait d'obtenir un rendement de conversion de 7.9% [Gra91]. En 2013, un rendement record de 15 % a été atteint en laboratoire par Michaël Grätzel à l'EPFL [EPF13]. L'inconvénient majeur de ces cellules reste leur courte durée de vie, elles vieillissent très rapidement.

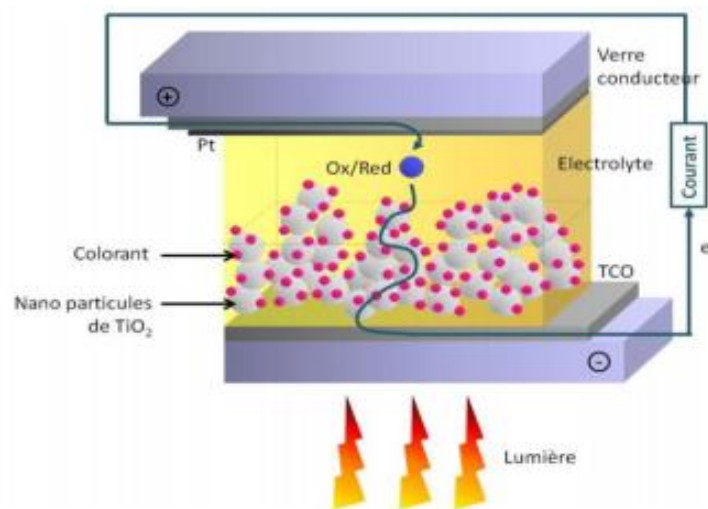


Figure I.9 : Structure d'une cellule Grätzel.

➤ Cellules pérovskites

Les pérovskites désignent un groupe de matériaux à structure cristalline de formule ABX_3 qui possèdent la même structure cristalline de titanate de calcium ($CaTiO_3$). Les pérovskites sont divisées en deux groupes : les pérovskites sous forme d'oxydes qui sont inorganiques et les pérovskites halogénées qui peuvent être inorganiques ou inorganiques-organiques (hybrides) [Bi16]. Les matériaux pérovskites les plus intéressants pour les applications photovoltaïques sont les pérovskites hybrides halogénées où le cation A désigne généralement le méthylammonium $CH_3NH_3^+$ (MA) ou le formamidinium $NH_2CH = NH_2^+$ (FA), le cation B désigne un métal comme le plomb et l'anion X désigne un halogène comme l'iode, le brome ou le chlore. A l'heure actuelle, les cellules solaires à base de pérovskites sont élaborées à l'échelle de laboratoires car beaucoup de paramètres doivent être optimisés comme la stabilité, le design et surtout le rendement de conversion. Mais ce qui différencie cette technologie de la première et de la deuxième génération, ce sont les techniques de dépôt variées (l'impression jet encre, le slot, la flexographie...). Ce qui fait de ces dispositifs une voie prometteuse dans un avenir proche.

Les cellules solaires à pérovskite sont généralement décrites comme des cellules solaires à jonction p-i-n ou n-i-p, où la couche absorbante de pérovskite intrinsèque (i) est empilée entre une couche de matériau transporteur d'électrons (n) et une couche de matériau transporteur de trous (p) (Fig. I.10). La première cellule à pérovskites a été rapportée en 2009 par Kojima et al [Koj09] avec un rendement de 3.81%. En 2017, un rendement de 22.1% a été obtenu par yang et al. [Yan17].

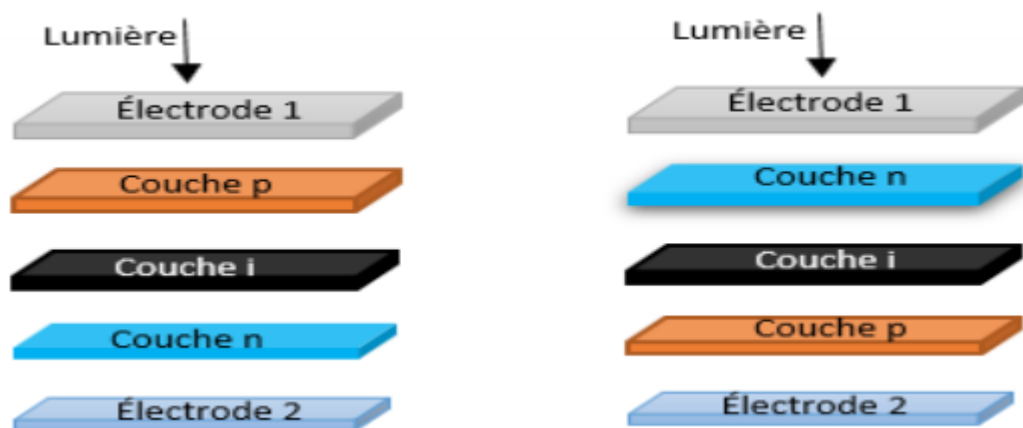


Figure I.10 : Architecture d'une cellule solaire pérovskite standard.

I.5. Les cellules de type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

I.5.1. Le matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)

Le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) attire beaucoup d'attention comme matériau absorbeur dans les cellules photovoltaïques en couches minces. Il est obtenu en remplaçant la moitié des atomes d'indium dans le CuInSe_2 par du zinc, l'autre moitié avec de l'étain et la substitution du sélénium par le soufre. En termes de prix, Wadia et al. [Wad09] ont calculé le coût minimal de matière première pour chaque technologie photovoltaïque. Comme on peut le voir dans la figure I.11, le coût des cellules solaires à base de CZTS est beaucoup plus bas que celui des cellules de type CdTe, CIGS et silicium cristallin.

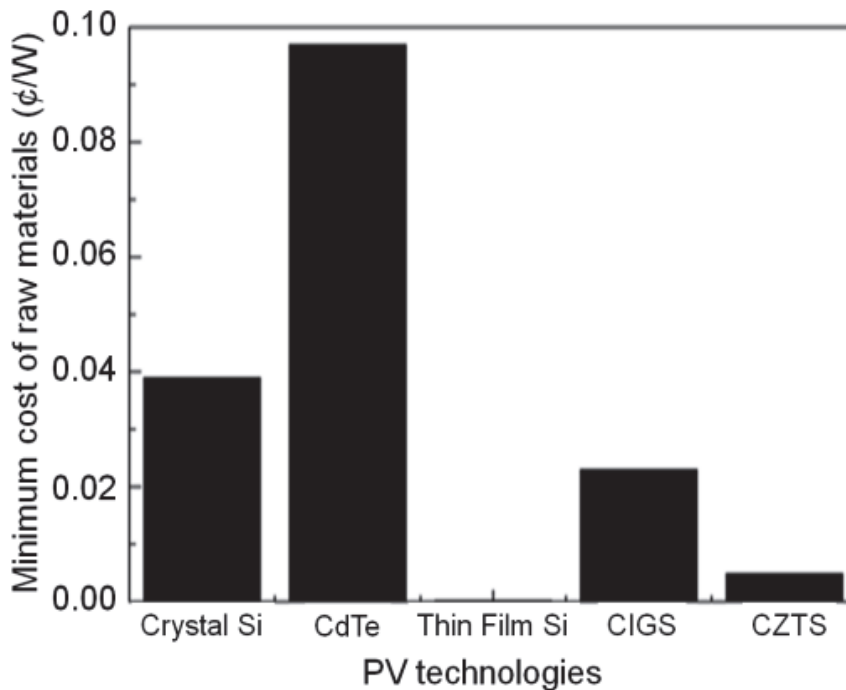


Figure I.11 : Coût minimum de la matière première dans les technologies photovoltaïques [Wad09].

I.5.2. Cellule solaire à base de CZTS

Le CZTS est un semi-conducteur à gap direct naturellement dopé (p). Il possède un coefficient d'absorption élevé (supérieur à 10^4 cm^{-1}) et une énergie de la bande interdite de l'ordre de 1.4 eV valeur optimale pour les applications photovoltaïques [Kat01], ce qui le rend un matériau prometteur pour les cellules solaires en couches minces. La première cellule de CZTS a été citée la première fois en 1988 par Ito et Nakazawa [Ito88]. Elle se compose d'une hétérojonction entre une couche d'oxyde de zinc et de cadmium (CTO) et une couche de

CZTS déposée sur un substrat en acier inoxydable. Ils ont mesuré ainsi une tension de circuit ouvert de 165 mV. Face aux excellentes performances des filières photovoltaïques en couches minces telles que celles du CIGS ou du CdTe, les cellules solaires à base de CZTS n'avaient pas suscité beaucoup d'intérêts. Mais à cause de la rareté et la cherté des éléments indium (In) et Tellure (Te) ainsi que la toxicité du cadmium (Cd), la filière photovoltaïque (PV) à base de CZTS a récemment pris un regain d'intérêt. La structure d'une cellule solaire à base de CZTS représentée sur la figure I.12 est composée de quatre couches en plus du substrat.

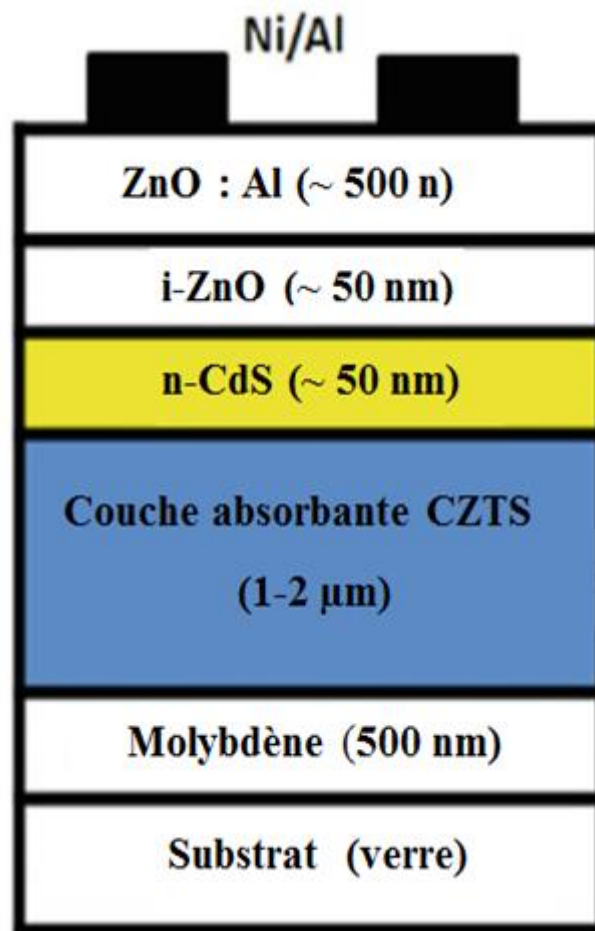


Figure I.12: Structure typique d'une cellule solaire à base de CZTS.

➤ **Le substrat** est le support permettant la tenue mécanique des différentes couches de la cellule. Il peut être rigide ou souple. Le substrat le plus utilisé en cellules CZTS est le verre soda calcique (SLG). Le choix porté sur ce substrat se justifie par le fait qu'il répond aux critères chimiques, thermiques et mécaniques pour la fabrication de cellules solaires de hautes qualités.

➤ **Le contact métallique arrière** est un contact ohmique. Dans la plupart des cas, c'est du Molybdène (Mo), parce qu'il présente de nombreux avantages à savoir sa conductivité électrique élevée, sa température de fusion très élevée (2623 °C) lui permettant de résister aux différents traitements thermiques qui s'imposent dans la fabrication des cellules. C'est un matériau sur lequel la couche absorbante de CZTS adhère parfaitement et tend même à favoriser la croissance cristalline.

➤ **La couche absorbante de CZTS**, objet de cette thèse, est la couche la plus importante. C'est la partie de la cellule photovoltaïque dans laquelle les photons des rayonnements solaires sont absorbés pour être convertis en paires électron-trou. En raison que le CZTS a un gap direct d'environ 1.45 eV, une couche d'épaisseur de 1 à 2 µm est suffisante pour absorber une grande partie des rayonnements solaires. Les propriétés fondamentales de CZTS et les techniques de dépôt sont détaillés dans le chapitre 2.

➤ **La couche tampon** est située entre la couche absorbante de CZTS et la couche d'oxyde transparent conducteur (TCO). Cette couche doit réunir les conditions suivantes :

- Une conductivité de type n pour former la jonction avec la couche absorbante de CZTS qui est de type p. De plus, afin d'éviter les effets de fuites de courant, sa conductivité doit être plus faible que celle de la couche absorbante.
- Un gap optique supérieur au gap de la couche absorbante et inférieur à celui de la couche fenêtre, soit une valeur comprise entre 2.4 et 3.2 eV.
- Morphologiquement, elle doit être homogène et compacte pour éviter tout effet de court-circuit au niveau des joints de grains de la couche absorbante.

Plusieurs matériaux peuvent être utilisés comme couche tampon dans les cellules solaires à base de CZTS, à savoir : CdS, ZnS, ZnSe, ZnO, SnO₂, In₂Se₃ etc. Mais le plus utilisé jusqu'à présent est le CdS car il présente le meilleur rendement. L'épaisseur de la couche tampon de CdS est généralement d'environ 50 nm.

➤ **La couche fenêtre** est une couche qui doit être simultanément transparente et conductrice pour laisser passer les rayonnements solaires jusqu'à l'absorbeur et collecter les électrons. Dans le domaine du spectre solaire, la transmission de la couche fenêtre doit être supérieure à 80%, et sa conductivité doit être supérieur à $10^3 (\Omega.cm)^{-1}$. Elle est constituée d'oxyde transparent conducteur (OTC). Généralement, la couche fenêtre est constituée de deux couches, une première couche constituée de ZnO intrinsèque (non dopé) de faible épaisseur (50 - 100 nm), et une seconde couche constituée de ZnO dopé aluminium (ZnO:Al)

sur laquelle une fine grille métallique Ni/Al est déposée pour assurer une collecte efficace de courant. La couche de ZnO de haute résistivité (non-conductrice) est utilisée principalement pour réduire les courants de court-circuit entre les électrodes de la cellule, cette couche peut être supprimée si la couche fenêtre (CdS par exemple) est plus épaisse. Un rendement de 11% a été obtenu par Yan et al. [Yan18] pour une petite cellule de 0.23 cm^2 de surface et 10% pour une cellule standard en utilisant une hétérojonction de CZTS/CdS, tandis qu'un rendement de 12.7% a été obtenu par Kim et al. [Kim14] en utilisant une hétérojonction de CZTSSe/CdS/ In_2S_3 .

Références du chapitre I

- [Abe09] A. G. Aberle, Thin Solid Films, **vol. 517**, 4706 (2009).
- [Ada76] W. G. Adams and R. E. Day, Proceedings of the Royal Society of London, **vol. 25**, 113 (1876).
- [Bec39] E. Becquerel, Comptes rendus de l'Académie des Sciences, **vol. 9**, 145 (1839).
- [Bi16] D. Bi, C. Yi, J. Luo, J.D Décoppet, F. Zhang, S. M. Zakeeruddin, X. Li, A. Hagfeld, M. Grätzel, Nature energy, **vol. 1** (issue10), 16142 (2016).
- [Cha54] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, Journal of Applied Physics, **vol. 25**, 676 (1954).
- [Dar13] O. Darenfed, « Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ », thèse de doctorat, université de constantine1 (2013).
- [EPF13] “Dye-sensitized solar cells rival conventional cell efficiency”, online : <https://actu.epfl.ch/news/dye-sensitized-solar-cells-rival-conventional-ce-2/>
- [Fri83] C. E. Fritts, American Journal of Science, **vol. 26**, 465 (1883).
- [Gra91] Brian O'Regan, Michael Gratzel, journal of Nature, **vol. 353**, 737 (1991).
- [Gre15] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 46), Progress In Photovoltaics: Research and Applications, **vol. 23**, 805 (2015).
- [Hen80] C. H. Henry, Journal of Applied Physics, **vol. 51** (issue 8), 4494 (1980).
- [Ito88] K. Ito, T. Nakazawa, Japanese Journal of Applied Physics, **vol. 27**, 2094 (1988).
- [Jac11] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla, Progress In Photovoltaics: Research and Applications, **vol. 19**, 894 (2011).
- [Jac15] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T.M. Friedlmeier, and M. Powalla, Physica Status Solidi, **vol. 9** (issue1), 28 (2015).
- [Kat01] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, S. Miyajima, Solar Energy Materials & Solar Cells, **vol. 65**, 141 (2001).
- [Kim14] J. Kim , H. Hiroi , T. K. Todorov , O. Gunawan , M. Kuwahara , T. Gokmen , D. Nair , M. Hopstaken , B. Shin , Y. S. Lee , W. Wang , H. Sugimoto , D. B. Mitzi, Advanced materials, **vol. 26** (issue 44), 7427 (2014).
- [Kin07] R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif, N. H. Karam, Applied Physics letters, **vol. 90**, 183516 (2007).

- [Koj09] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Journal of the American Chemical Society, **vol. 131** (issue 17), 6050 (2009).
- [les20] « Le solaire sort de l'ombre », online : <http://www.leslilasecologie.fr/2017/02/le-solaire-sort-de-l-ombre.html>
- [Sol15] “First Solar raises bar for CdTe with 21.5% efficiency record”, online: <https://www.pv-magazine.com/2015/02/06/first-solar-raises-bar-for-cdte-with-21-5>
- [Sta02] B. J. Stanbery, Critical Reviews in Solid State & Materials Science, **vol. 27** (issue 2), 73 (2002).
- [Wad09] C.Wadia, A. P. Alivisatos, D. Kammen, Environmental Science & Technology, **vol. 43**, 2072 (2009).
- [Wik19] “Cellule CIGS”, Wikipédia. 22 septembre 2019.
- [Yan17] W.S. Yang, B.W. Park, E. H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S. S. Shin, J. Seo, E.K. Kim, J. H. Noh, S. I. Seok, Science AAAS, **vol. 356** (issue 6345), 1376 (2017).
- [Yan18] C. Yan, J. Huang, K. Sun , S. Johnston, Y. Zhang, H. Sun, A. Pu, M. He, F. Liu, K. Eder, L. Yang, J. M. Cairney, N. J. E. Daukes, Z. Hameiri, J. A. Stride, S. Chen , M. A. Green, X. Hao, Nature energy, **vol. 3**, 764 (2018).
- [Zai17] A. Zaier, « Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par évaporation thermique pour des applications photovoltaïques », thèse de Doctorat de l'université de Skikda (2017).

CHAPITRE II

***Propriétés des couches minces Cu_2XSnS_4
($X = \text{Zn}, \text{Mn}$ et Cd) et les techniques de dépôt***

Bien que les propriétés appropriées du CZTS citées dans le premier chapitre le présentant comme un bon candidat pour les applications photovoltaïques, le rendement des cellules solaires à base de ce matériau reste encore médiocre. Pour comprendre les obstacles qui limitent le rendement des cellules conçues à partir de ce matériau, une meilleure compréhension de ses propriétés physico-chimiques est nécessaire. Pour un dispositif photovoltaïque de performance élevé, le gap optique de la couche absorbante est un paramètre très important. Plusieurs travaux ont été rapportés pour des investigations de l'effet des méthodes d'élaboration et de la composition chimique des couches mince de CZTS sur les propriétés optoélectroniques de ce dernier. De nombreuses études ont montré la possibilité de régler la bande interdite du CZTS entre 1.0 et 1.5 eV en fonction du changement de la composition chimique d'éléments qui constituent le CZTS. Au cours de la dernière décennie, afin d'améliorer la qualité de la couche absorbante CZTS, d'autres métaux ont été utilisés comme substitut ou ajout au zinc conduisant au développement de nouveaux semi-conducteurs comme Cu_2XSnS_4 (X = Cd et Mn). Ces composés ont également été signalés comme des matériaux intéressants pour les couches absorbantes dans les cellules solaires en raison de leurs propriétés structurales et optiques similaires à celles du CZTS. En effet, la modulation de la bande interdite de CZTS est également possible par la substitution partielle du Zn par du Cd ou Mn dans le réseau cristallin formant des nouveaux composés $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ et $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

Dans ce chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur les propriétés fondamentales du matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et de deux nouveaux absorbeurs $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ et $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$. Nous décrivons également les différentes techniques permettant de déposer ces matériaux en couche mince.

II. 1. Propriétés fondamentales du $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)

II.1.1. La structure cristalline

Les semi-conducteurs usuels les plus simples sont issus de la 4^{ème} colonne du tableau périodique (colonne du Si). Ces éléments ont 4 électrons de valence et cristallisent dans la maille diamant. En conservant le nombre d'électrons de valence et en doublant la maille élémentaire, il est possible de former des semi-conducteurs binaires, par exemple en substituant l'élément de la 4^{ème} colonne par un élément de la 2^{ème} colonne et un élément de la 6^{ème} colonne. C'est le cas du ZnS qui cristallise dans la structure sphalérite cubique. C'est un semi-conducteur de famille II-VI. En remplaçant l'atome du groupe II par deux autres ; l'un du groupe I et l'autre du groupe III, on obtient un semi-conducteur I-III-VI₂, c'est le cas de la chalcopyrite CuInS_2 (CIS). Ensuite,

la moitié des atomes d'indium dans le CuInS_2 est remplacée par du zinc et l'autre moitié par de l'étain. Alors que les atomes de cuivre occupent toujours les mêmes positions, on obtient ainsi le matériau $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Pour obtenir les deux composés de $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ ou de $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, les atomes de Zinc sont remplacés par du Cadmium ou du Manganèse respectivement. La figure II.1 présente un schéma des familles de semi-conducteurs dont le CZTS est issu.

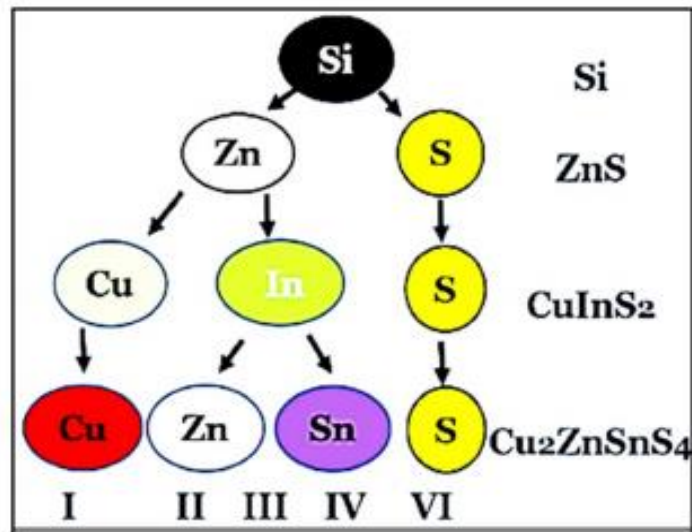


Figure II.1 : Les familles de semi-conducteurs dont le $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ est issu.

Le matériau CZTS cristallise dans deux structures tétraogonales : la k esterite (groupe d'espace $I\bar{4}$) et la stannite (groupe d'espace $I\bar{4}2m$) [Vas13, Son14, Hal78], elles sont d riv es de celle des chalcopyrites, elle-même d riv e de la structure sphalérite cubique de ZnS (Zinc-Blende). Ces deux structures sont très proches. La structure k esterite diffère de celle de la stannite par la séquence d'empilement des couches de cations le long de l'axe c [Sie12, Che09a, Sch11], comme il est représenté dans la figure II.2. En effet, dans la structure k esterite, les couches des cations CuSn et CuZn s'alternent de façon de CuSn - CuZn - CuSn - CuZn   $z = 0, 1/4, 1/2$ et $3/4$ respectivement. Tandis que dans la structure stannite, les couches de ZnSn s'alternent avec les couches de Cu₂ de façon ZnSn - Cu₂ - ZnSn - Cu₂   $z=0, 1/4, 1/2$ et $3/4$ respectivement. Dans les deux structures, l'étain est situé dans les mêmes sites [Hal78]. Les paramètre de maille (a,c) des deux structures sont très proches. Quelques valeurs de paramètres de maille rapport es dans la littérature sont données dans le tableau II.1.

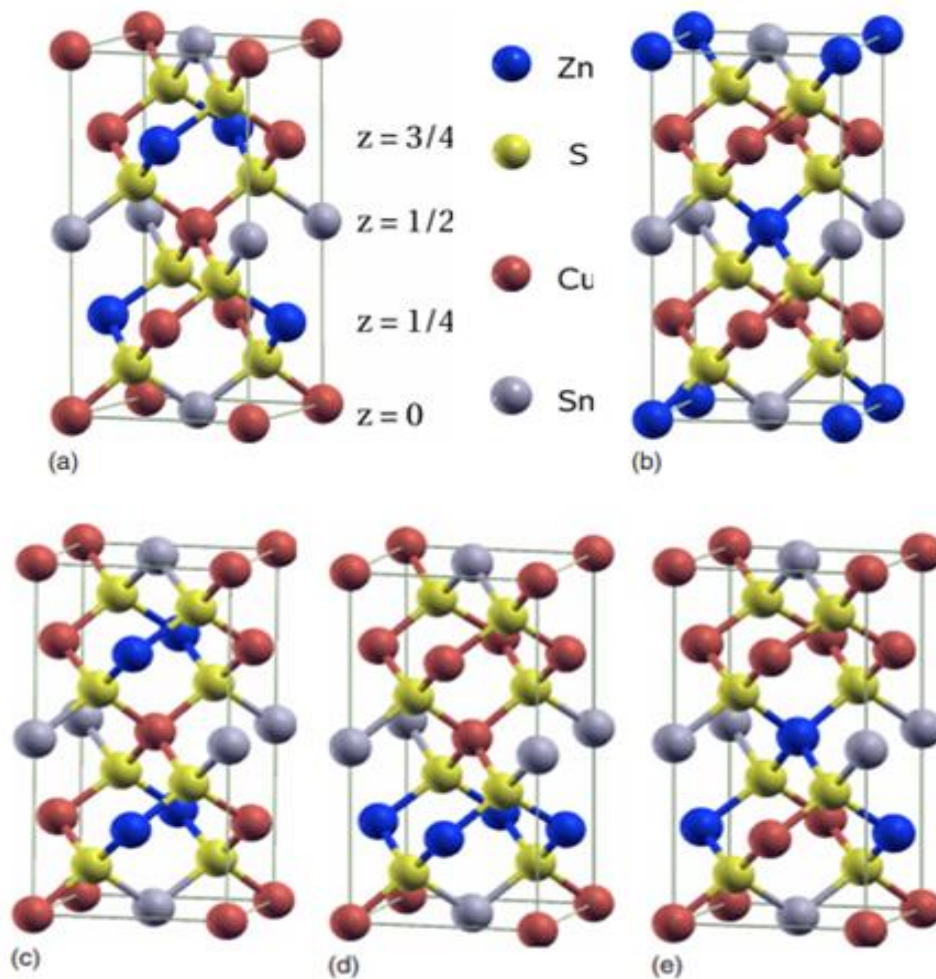


Figure II.2 : Structures cristallines de CZTS : (a) k esterite, (b) stannite.

Tableau II.1 : Paramètres de maille (a,c) des deux structures k esterite et Stannite [Hal78, Sch07, Per10, Mat00].

Paramètres de maille	K�esterite	Stannite
a(�)	5.326, 5.427, 5.428, 5.448	5.325, 5.436, 5.438
c(�)	10.6663, 10.864, 10.871, 10.889	10.629, 10.85, 10,941

Le CZTS dans son état fondamental cristallise dans la structure k esterite, comme confirm e théoriquement [Per10, Che09-2] et expérimentalement [Shi14, Sch11]. Chen et al. [Che09b] ont montré par des calculs DFT que l'énergie de formation de la structure k esterite est inférieure à celle de la stannite. La différence d'énergie de formation entre les deux structures est d'environ 3 meV/atome [Che09b]. Vu que cette différence d'énergie est faible, il est probable d'avoir les deux types de structure dans le CZTS et il est très difficile de distinguer expérimentalement les deux structures k esterite et stannite par diffraction des rayons X. La diffraction des neutrons est la technique utilisée principalement pour différentier ces deux structures [Sch07]. Dans la réalité, l'arrangement des atomes dans la structure k esterite peut ne pas suivre cet ordre d'empilement. Dans cette structure, on peut distinguer trois modifications structurelles qui sont montrées dans la figure II.2 (c, d et e), Ces modifications sont liées exclusivement aux ions des cations dans le sous-réseau où le cuivre et le zinc, de tailles comparables, s'échangent de positions suivant trois cas [Pai09]:

1. Un échange entre les atomes de cuivre et de zinc qui se fait dans la même couche $z = 1/4$. C'est le cas pr esent e dans la figure II.2 (c).
2. Un échange des atomes de cuivre et de zinc entre deux couches différentes donnant des couches complètes de Zn et Cu   $z = 1/4$ et $z = 3/4$ respectivement. C'est le cas repr esent e dans la figure II.2 (d).
3. Un dernier cas où l'atome de cuivre situ e   $z = 1/2$ est  chang e avec l'atome de zinc situ e   $z = 3/4$ (Fig.II.2 (e)).

En plus des structures k esterite et stannite, une troisième structure appelée k esterite désordonnée, où le désordre est principalement caus e par les défauts antisites de Cu_{Zn} et Zn_{Cu} (les sites de zinc occup es par des atomes de cuivre et les sites de cuivre occup es par des atomes de zinc). Cette structure est caractérisée par une distribution aléatoire du cuivre et de zinc dans les couches $z = 1/4$ et $z = 3/4$. On aura plutôt des probabilités égales (50/50) qu'un site du plan $z = 1/4$ ou $z = 3/4$ soit occup e par un atome de cuivre ou par un atome de zinc. Cette structure désordonnée est mise en évidence par Schorr et al. [Sch07] par la diffraction des neutrons, et plus récemment confirmée par Quennet et al. [Que17]. Scragg et al. [Scr14] ont rapport e que la température critique pour la transition de k esterite ordonnée vers la k esterite désordonnée est proche de 260  C. Ils ont pu suivre cette transition en utilisant la spectroscopie Raman avec une excitation de longueur d'onde de 785 nm.

II.1.2. Les phases secondaires dans le CZTS

En raison de la constitution du matériau CZTS avec la combinaison de quatre éléments, des phases secondaires sont susceptibles de se former lors de la formation de ce matériau. Expérimentalement, il est difficile d'obtenir la phase CZTS pure, la quantité de phases secondaires peut être variée selon la concentration des précurseurs (Cu, Zn, Sn et S) et la technique d'élaboration. Le diagramme de phases pseudo ternaire du système Cu-Zn-Sn établi par Scragg et al. [Scr10], en supposant que la proportion atomique du soufre est de 50 %, a montré que la phase unique $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ne peut être formée que dans une très petite région (Fig.II.3). En dehors de cette zone, les autres régions sont caractérisées par l'existence d'autres phases secondaires en équilibre avec la phase CZTS. Les différentes phases secondaires susceptibles de se former en dehors de la région qui contient la phase CZTS pure sont présentées dans le tableau II.2. Notons que d'autres phases non observées dans ce diagramme, telles que Cu_4SnS_6 , SnS et SnS_2 , ont été rapportées dans d'autres travaux [Sch09, Khe13].

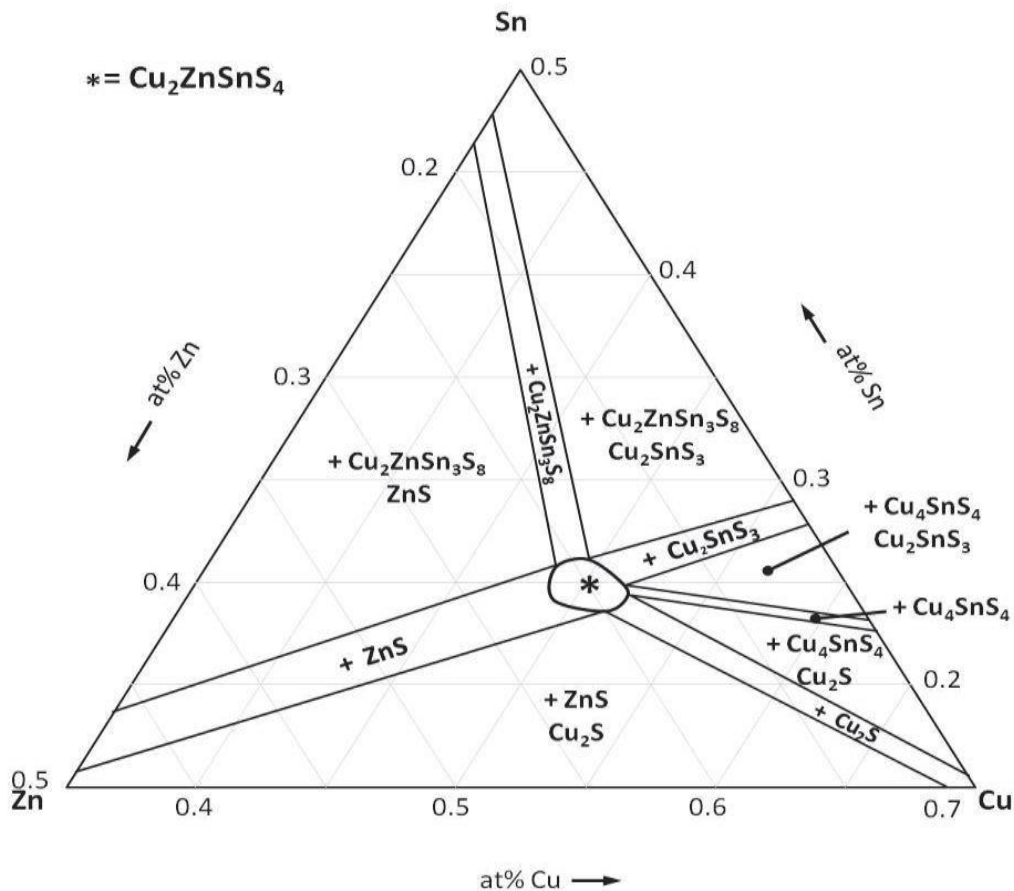


Figure II.3 : Diagramme de phases ternaires Cu-Zn-Sn, coupe à 400 °C [Scr10].

Tableau II.2 : Phases secondaires susceptibles de se former dans les différentes compositions.

Compositions	Phases secondaires attendues
Pauvre en Cu	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8 + \text{ZnS}$
Riche en Sn	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$
Pauvre en Zn	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8 + \text{Cu}_2\text{SnS}_3 + \text{Cu}_4\text{SnS}_4 + \text{Cu}_2\text{S}$
Riche en Cu	Cu_2S
Pauvre en Sn	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{ZnS}$
Riche en Zn	ZnS

Ces phases secondaires affectent fortement les propriétés des couches minces de CZTS et les cellules solaires associées. Les phases secondaires Cu-S et Cu-Sn-S sont fortement conductrices [Wag83, Wu07]. Si la taille des grains de ces phases est importante, elles peuvent créer des courts-circuits entre le contact arrière et la couche tampon de la cellule solaire. Elles sont par conséquent néfastes dans les cellules photovoltaïques à base de CZTS. Ces phases apparaissent généralement dans les compositions riches en cuivre et pauvres en zinc. Les cellules solaires de CZTS avec une composition pauvre en cuivre et riche en zinc présentent de meilleurs rendements. Dans les compositions riches en zinc et pauvre en cuivre, la phase secondaire de ZnS est souvent détectée, en raison de la valeur très grande de son gap. La présence de cette phase peut engendrer des régions isolantes dans l'absorbeur CZTS et réduire ainsi la performance de la cellule. Cette phase secondaire a été observée même dans les meilleures cellules solaires [Kat12]. En effet, l'effet de cette phase sur les cellules solaires à base de CZTS n'est pas encore clair. Concernant les phases secondaires SnS et SnS₂ qui ont été observées dans certains travaux [Web09, Khe13], aucun effet négatif sur la performance des cellules n'a été rapporté.

II.1.3. Identification de la phase CZTS et les phases secondaires associées

La diffraction des rayons X (DRX) est généralement utilisée pour identifier la phase CZTS et les différentes phases dans les échantillons de ce matériau. Le diffractogramme de la DRX simulé de la phase CZTS Kesterite est représenté dans la figure II.4. Les pics caractéristiques du

CZTS k esterite sont report es dans le tableau II.3. Les pics caractéristiques de cette phase les plus observ es dans la littérature [Seo03, Tan07, Tan11] sont ceux situ es autour de 28.53 , 32.96 , 47.33  et 56.17  et correspondent à la diffraction des rayons X sur les plans d'indices (112), (200), (220) et (312) respectivement. L'intensité de ces pics varie selon le degré de la pureté de l'échantillon. Les phases secondaires comme Cu₂S, CuS, SnS, SnS₂ et Sn₂S₃ sont facilement détectables par la DRX car les pics de diffraction de ces phases et ceux du CZTS sont compl tement différents. Alors que les phases secondaires Cu₂SnS₃ et ZnS (dans leur structure cubique) sont très difficiles à identifier par la DRX, leurs structures cristallines et paramètres de mailles sont très proches de ceux du CZTS. Par conséquent, leurs spectres DRX se superposent à celui de CZTS (Fig. II.4). Parmi les phases secondaires de composés ternaires Cu-Sn-S, seule la phase Cu₄SnS₄ de la structure orthorhombique peut être d tect e par DRX dans les échantillons de CZTS.

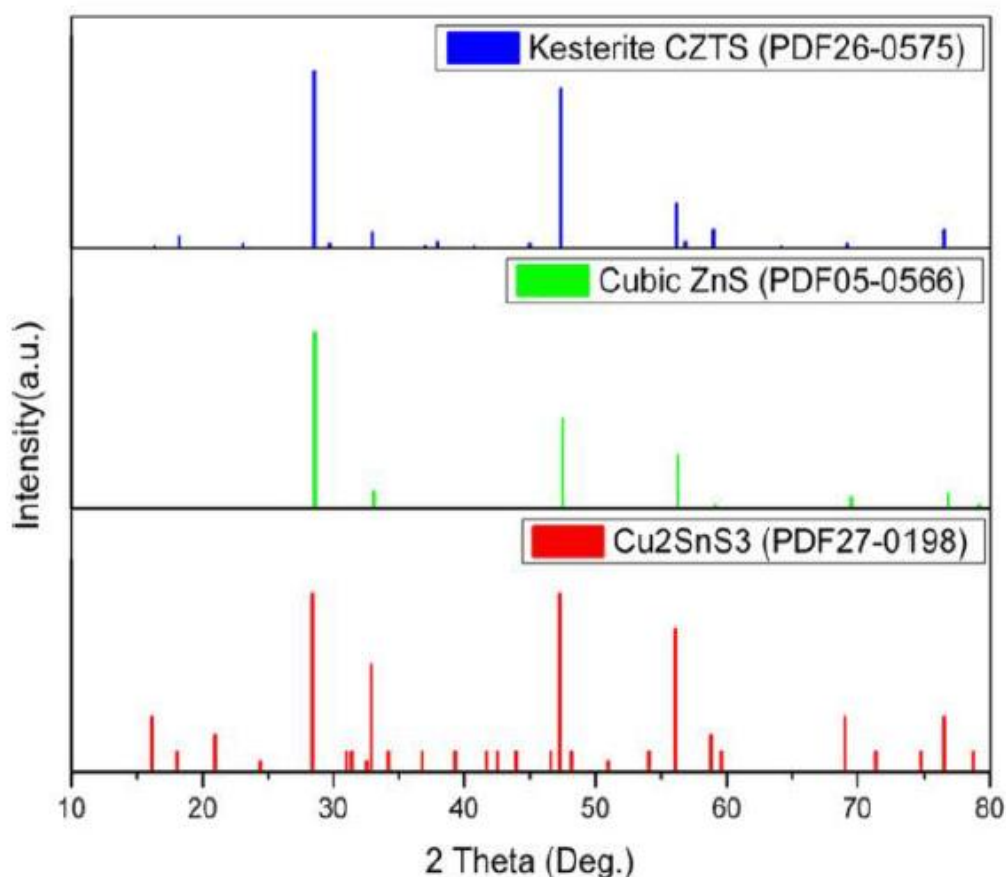


Figure II.4 : Spectres DRX des phases k esterite CZTS, ZnS et Cu₂SnS₃ montrant le chevauchement des principaux pics.

Tableau II.3 : Pics caractéristiques du CZTS k esterite

Position du pic 2� (degré)	Indices (hkl)	Intensité (I/I�)
16.338	002	1
18.205	101	6
23.101	110	2
28.530	112	100
29.675	103	2
32.966	200	9
37.025	202	1
37.966	211	3
40.758	114	1
44.996	105	2
47.331	220	90
56.177	312	25
56.856	303	3
58.969	224	10
64.177	314	1
69.229	008	2

Pour détecter la présence des phases secondaires de ZnS et Cu₂SnS₃ dans les échantillons de CZTS, l'analyse par la spectroscopie Raman est nécessaire. La figure II.5 présente un spectre Raman d'un échantillon de CZTS (mesuré pour une poudre monograin) montrant les principaux pics caractéristiques rapporté par Altosaar et al. [Alt08]. Ces pics sont les plus observés dans la

littérature et sont caractéristiques de la phase CZTS kèsterite, mais ne sont pas exhaustifs. Des travaux théoriques [Sev11, Kha12] ont rapporté que la phase stœchiométrique ordonnée de CZTS possède 27 modes Raman actifs. Le tableau II.3 présente les pics Raman caractéristiques de la phase CZTS kèsterite les plus couramment observés et ainsi que les pics caractéristiques des phases secondaires associées. Notons que le pic principal caractéristique de la phase CZTS situé à 338 cm^{-1} peut être décalé entre 333 et 339 cm^{-1} selon le degré de pureté de l'échantillon et la longueur d'onde d'excitation utilisée dans la spectroscopie Raman [Lon14, Tei14, Tan14]. Comme reportés dans le tableau II.4. Les principaux pics caractéristiques des phases secondaires ZnS et Cu_2SnS_3 sont clairement distincts de ceux qui caractérisent le CZTS. Ce qui rend la spectroscopie Raman nécessaire pour détecter ces phases secondaires.

D'autres techniques expérimentales peuvent être utilisées pour évaluer la présence d'éventuelles phases secondaires. Par exemple, le gap optique des phases Cu_xS est inférieur à celui du CZTS, ce qui peut réduire la transmission et contribuer ainsi à l'absorption optique dans la région d'énergie inférieure au gap du CZTS [San16].

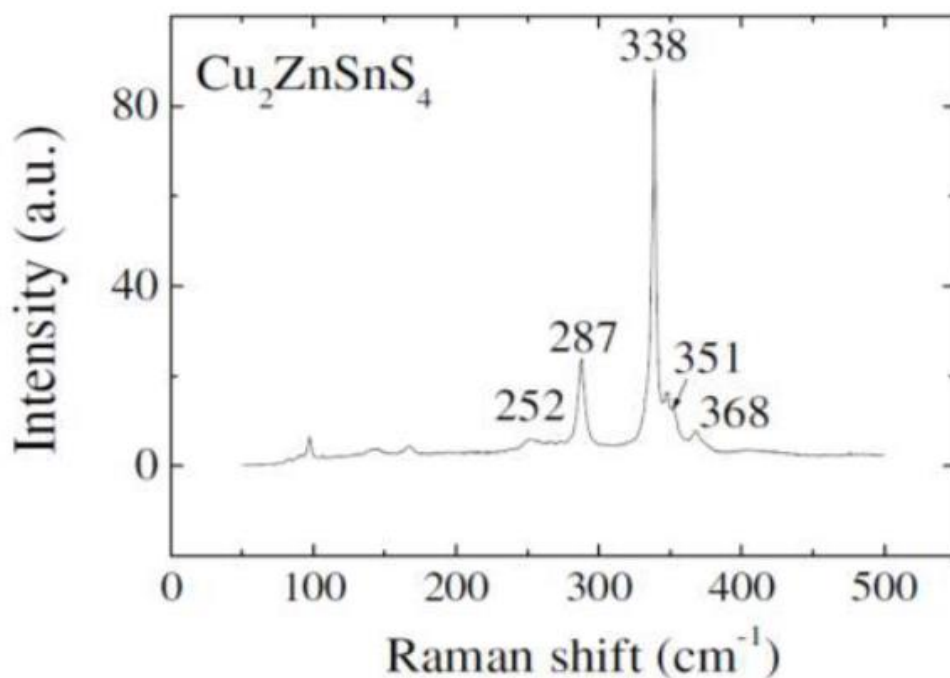


Figure II.5 : Spectre Raman typique d'une poudre CZTS monograin [Alt08].

Tableau II.4 : Pics Raman du CZTS et les différentes phases secondaires associées.

Phase	Pics Raman (cm^{-1})	Références
CZTS	338, 287, 351, 368, 257	[Fer09, Alt08]
ZnS	218, 275, 351, 355	[Fer09, Fer11]
Cu ₂ SnS ₃ (tétragonale)	297, 318, 351	[Fer10a, Fer11]
Cu ₂ SnS ₃ (cubique)	303, 355	[Fer10a]
Cu ₃ SnS ₄	318, 295, 348	[Fer10a, Fer10b]
Cu _x S	476	[Fer09]
SnS	160, 190, 219	[Pri99]
Sn ₂ S ₃	307	[Pri99]
SnS ₂	215, 315	[Pri99]

II.1.4. Propriétés électriques

Dans les matériaux photovoltaïques classiques, en particulier le silicium, on procède généralement d'une façon volontaire aux dopages n et p du semi-conducteur pour former la jonction p-n (par exemple par du chlorure de phosphore pour le type n et du diborane pour le type p). Le semi-conducteur CZTS est par contre naturellement dopé p. Son dopage résiduel est intrinsèque et inhérent aux défauts cristallins du matériau qui se forment pendant la synthèse. Dans le CZTS, divers défauts ponctuels intrinsèques peuvent se former, y compris les défauts d'anti-sites (Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , Sn_{Zn} , Zn_{Sn} et Cu_{Sn}), les lacunes (V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} et V_{S}) et les défauts interstitiels (Cu_i , Zn_i , S_i et Sn_i). Des calculs théoriques [Nag10, Mae11, Che10] ont permis de déterminer les énergies de formation de ces différents défauts dans le CZTS et de déduire que l'énergie de formation du défaut anti-site de Cu_{Zn} est inférieure à celle de tous les autres défauts, y compris V_{Cu} . Ce qui confirme que les défauts Cu_{Zn} sont dominants dans le CZTS. Par conséquent, la conductivité naturelle de type p du CZTS serait principalement due aux défauts

anti-sites de Cu_{Zn} , montrant ainsi que ces derniers jouent un rôle très important dans le semi-conducteur CZTS. Tous les autres défauts dans ce matériau sont néfastes pour des applications photovoltaïques, et en particulier le défaut Cu_{Sn} qui est considéré comme le centre de recombinaison de paires électrons-trous le plus actif dans le CZTS [Che10], et limite ainsi la performance de la cellule solaire. Ce défaut [Chen12] existe même dans la composition stœchiométrique ($\text{Cu}/\text{Zn} + \text{Sn} \approx 1$ et $\text{Zn}/\text{Sn} \approx 1$). Il est indiqué que les compositions pauvres en cuivre et en étain et riches en zinc peuvent réduire les défauts Cu_{Sn} . C'est pourquoi les cellules qui ont des rendements significatifs (supérieurs à 8%) sont fabriquées avec des compositions de $\text{Cu}/\text{Zn} + \text{Sn} \approx 0.8$ et $\text{Zn}/\text{Sn} \approx 1.2$, que ce soit pour des composés CZTS, CZTSe ou CZTSSe [Shi13, Bar12, Tod10, Rep12]. Cela signifie que l'on ne vise pas nécessairement un composé CZTS stœchiométrique.

Les valeurs de la résistivité des couches minces de CZTS rapportées dans la littérature [Zha09, Tan10, Lon14, Tan13] varient de manière significative dans l'intervalle [10^{-2} - 10^3] $\Omega\cdot\text{cm}$. La concentration des porteurs de charge (trous) varie entre 10^{14} cm^{-3} et 10^{18} cm^{-3} [Scr08, Fer11, Liu11, Lon14]. Les résultats des mesures de l'effet hall rapportés dans la littérature [Zha09, Tan13, Lon14, Liu11] montrent que la mobilité des porteurs de charges dans les couches minces de CZTS varie entre 5 et $30 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

Tanaka et al. [Tan10] ont élaboré des couches minces de CZTS par la méthode d'évaporation et ont étudié l'effet de la composition chimique sur la résistivité de ces films. Les résultats ont montré que pour le rapport de $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.1$, il y'a une diminution de la résistivité des films élaborés entre 2.5×10^{-1} et $7.0 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ avec l'augmentation du rapport $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ (Fig. II.6). Cependant, la résistivité pour les films $\text{Zn}/\text{Sn} = 0.95$ était presque indépendante du rapport $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ et valait approximativement $10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$. Ce qui montre que les films riches en étain et cuivre ont une faible résistivité et ne sont pas également intéressants pour la fabrication des cellules solaires.

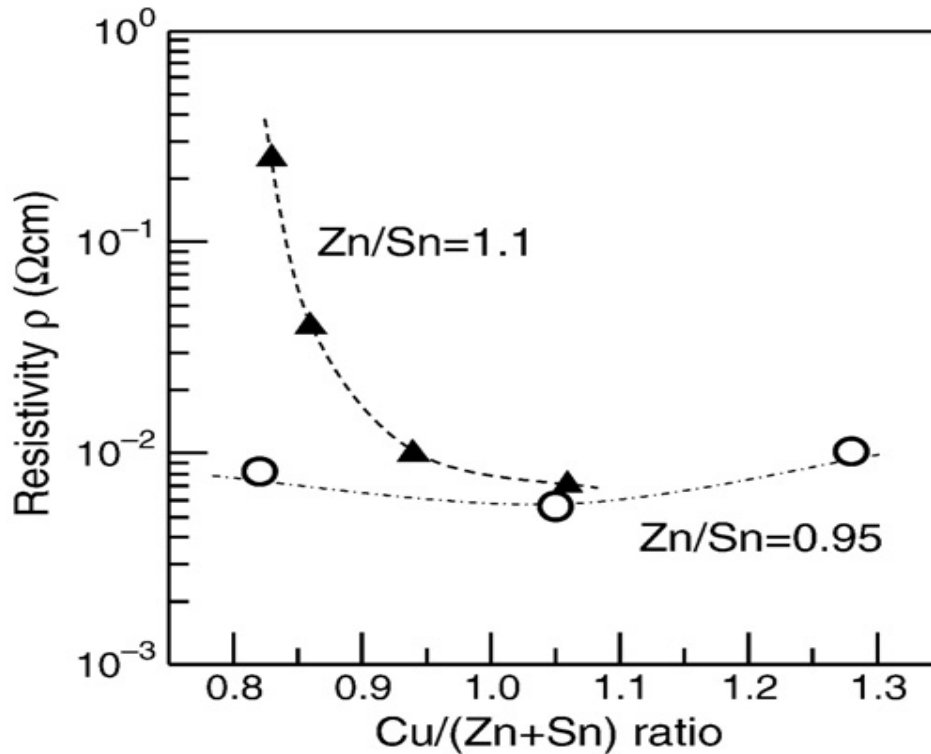


Figure II.6 : Variation de la résistivité des films CZTS en fonction du rapport $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$.

II.1.5. Propriétés optiques

Le CZTS est un semi-conducteur à gap direct. Son coefficient d'absorption est très élevé, supérieur à 10^4 cm^{-1} dans le domaine du visible [Ito88, Kat01]. La valeur du gap du CZTS n'est pas connue précisément car elle dépend de la méthode de synthèse et surtout de la pureté du composé final liée à la présence de phases secondaires. Théoriquement [Jia11], le gap optique du CZTS à la phase Kësterite a pour valeur 1.5 eV pour une composition stœchiométrique. Cependant, les valeurs expérimentales varient selon la méthode et les conditions d'élaboration. Le plus souvent, elles varient entre 1.4 et 1.6 eV [Kem07, Dar12, Lon14]. Une valeur extrême du gap de 1.81 eV est rapportée dans la littérature [Ibr15].

II.2. Propriétés fondamentales du $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ (CCTS) et du $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (CMTS)

II.2.1. Structure cristallographique

Comme le CZTS, le $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ (CCTS) et le $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (CMTS) cristallisent dans les deux structures, kësterite et stannite (Fig.II.7). Contrairement au CZTS qui cristallise dans son état fondamental dans la structure kësterite, la structure stannite ($I\bar{4}2m$) est plus stable que celle

de la k esterite [Fri97, Ber05, Che7, Su15, shi17] dans le CCTS et le CMTS. Quelques valeurs des paramètres de mailles du CCTS et du CMTS sont report es dans le tableau II.5.

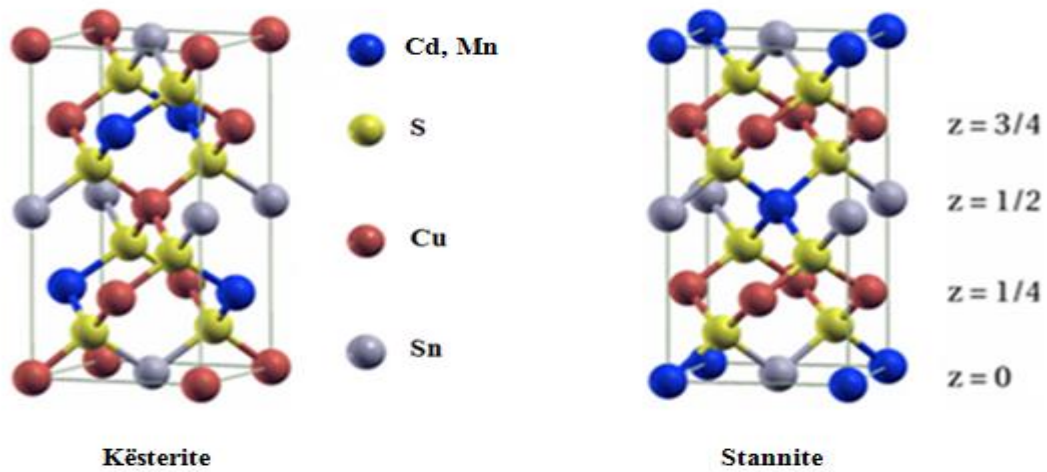


Figure II.7: Mailles élémentaires des deux structures k esterite et stannite.

Tableau II.5 : Paramètres de maille (a,c) du CCTS et du CMTS rapportés dans la littérature.

Matériau	Paramètres de maille (a; c) (stannite)		Références
	a (�)	c (�)	
CCTS	5.487	10.845	[PDF 29-0537]
	5.558	10.834	[Sch74]
	5.593	10.840	[Him91]
	5.590	10.840	[Mat05]
CMTS	5.513	10.826	[PDF 51-0757]
	5.548	10.844	[Ber05]
	5.503	10.855	[Mar17]
	5.470	10.939	[Hon16]

Katharina et al. [Kat19] ont calculé les énergies de formation des deux structures kèsterite et stannite du CMTS. La différence d'énergie entre ces deux structures était de l'ordre de 1 meV, la stannite a la plus faible énergie de formation, A cause de cette faible différence d'énergie, il est alors possible d'avoir les deux structures dans le même matériau. Dans le cas du CCTS, aucun article publié concernant cette différence d'énergie de formation n'a été trouvé. Similaires au CZTS qui se caractérise par le désordre Cu-Zn, le CCTS et le CMTS se caractérisent par l'existence d'un désordre de cations Cu-Cd et Cu-Mn respectivement [Yua15, Che17, Kat19]. Mais, il est rapporté que ce désordre dans ces deux matériaux peut être réduit en comparaison avec ceux existants dans le CZTS où les rayons atomiques de Cd et Mn sont plus larges que ceux du Zn [Sai18, Chen17, Kat19].

Les figures II.8.a et II.8.b montrent les diffractogrammes DRX des deux phases CCTS et CMTS. Les pics caractéristiques du CCTS et du CMTS, les plus observés dans la littérature [Pil17, Su15, Lie18], sont ceux qui correspondent à la diffraction des rayons X sur les plans d'indices (112), (200), (220) et (312).

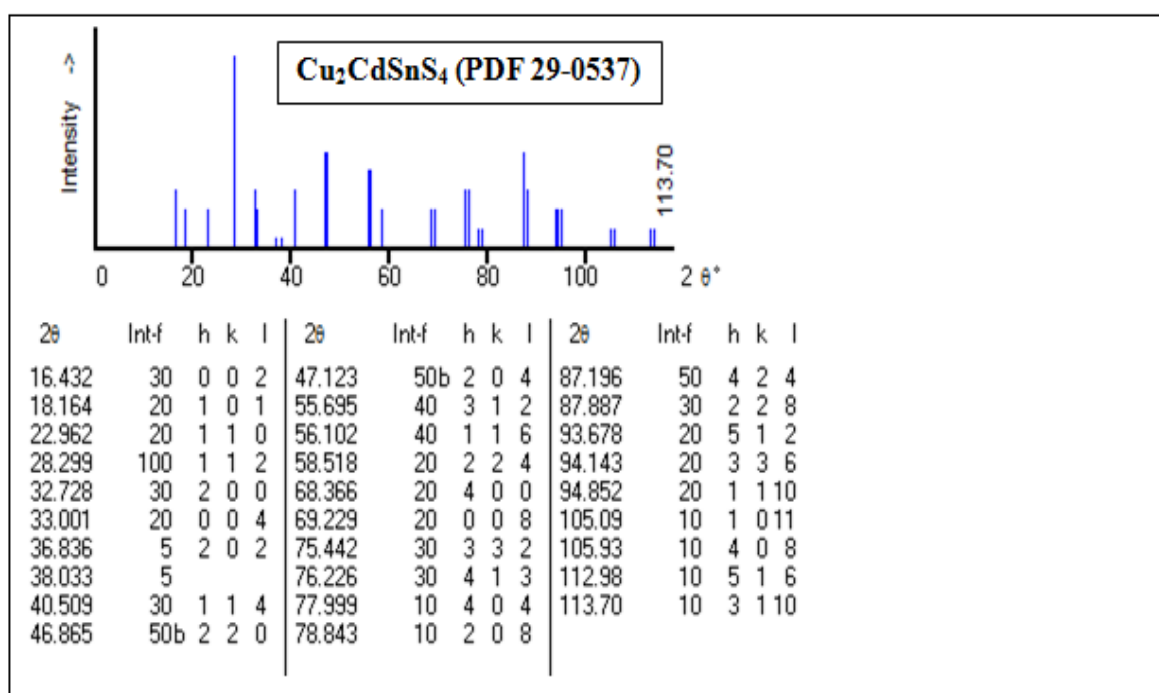


Figure II.8.a : Diffractogramme DRX simulé de la phase CCTS.

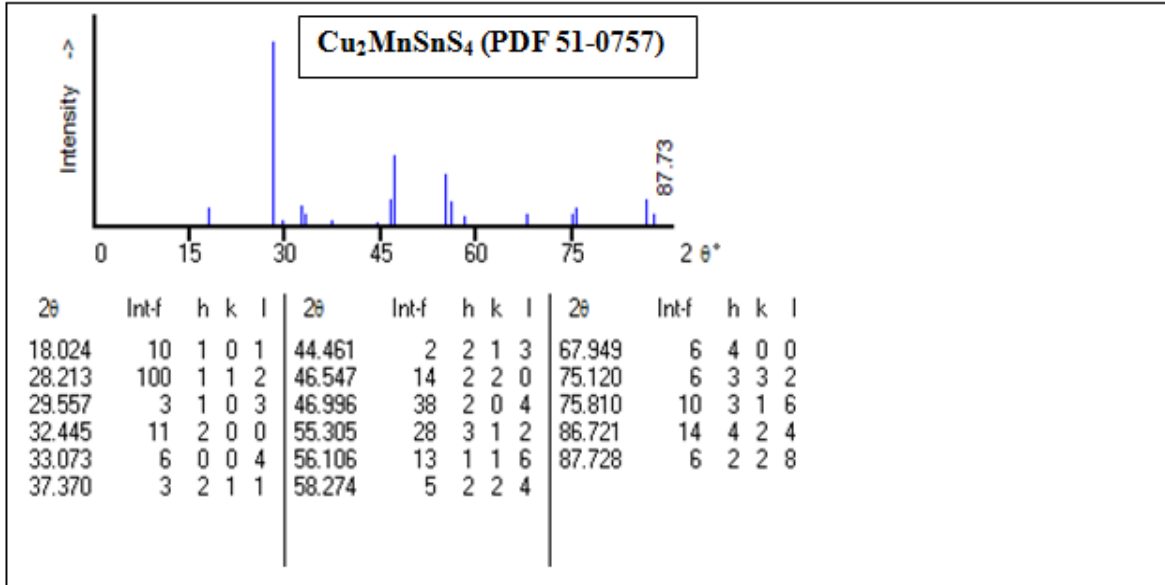


Figure II.8.b : Diffractogramme DRX simulé de la phase CMTS.

II.2.2. Phases secondaires

L'analyse du diagramme de phases pseudo ternaire $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{SnS}_2$ par Piskash et al. [Pis98] montre que la phase $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ existe seulement dans un domaine très étroit. Hormis l'existence d'une zone étroite de cette phase, les autres régions du diagramme sont caractérisées par l'existence de phases secondaires en équilibre avec la phase $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$. En effet, une légère déviation de la stœchiométrie conduit à la formation de phases secondaires Cu_2S , Cu_2SnS_3 et Cu_4SnS_4 dans la région riche en Cu et pauvre en Cd, et de phase CdS dans la région riche en Cd et pauvre en Cu. Une phase de $\text{Cu}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$ a été aussi rapportée dans le diagramme pseudo ternaire établi par Chykhrij et al. [Chy00]. Mais, aucune observation de cette phase comme phase secondaire dans les couches minces de $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ n'est rapportée dans la littérature. Concernant le $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, aucun diagramme de phases n'a été également rapporté. Seules des phases secondaires comme Cu_2SnS_3 , Cu_2S , $\text{Cu}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$, MnS et SnS ont été observées dans les couches minces de CMTS [Hon15, Hon16, Kat19]. Les phases secondaires comme Cu_2S , Cu_4SnS_4 , SnS dans le CCTS et le CMTS et les phases secondaires du $\text{Cu}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$ et MnS dans le CMTS peuvent être distinguées par DRX [Hon15, Hon16, Lon19, Kat19]. Les phases secondaires comme Cu_2SnS_3 dans le CCTS et le CMTS, et la phase CdS dans le CCTS [Gua13, Guo16] sont difficilement détectables par DRX car les pics caractéristiques sont très proches de ceux du CCTS ou CMTS. Cependant, l'analyse par la spectroscopie Raman est nécessaire pour bien

détecter la présence de ces phases secondaires. La figure II.9 présente le spectre Raman des deux composés CCTS et CMTS publié par Timmo et al. [Tim19] et Yu et al. [Yu17] respectivement. Les pics les plus intenses situés autour de 333 cm^{-1} et 327 cm^{-1} sont caractéristiques des phases CCTS et CMTS respectivement et sont les plus observés dans la littérature. Tous les pics caractéristiques des phases secondaires sont distincts de ceux du CCTS et du CMTS, à savoir, le Cu_2SnS_3 (303 cm^{-1}) [Fer10] et le CdS (300 cm^{-1}) [Su15] qui sont difficiles à détecter par DRX.

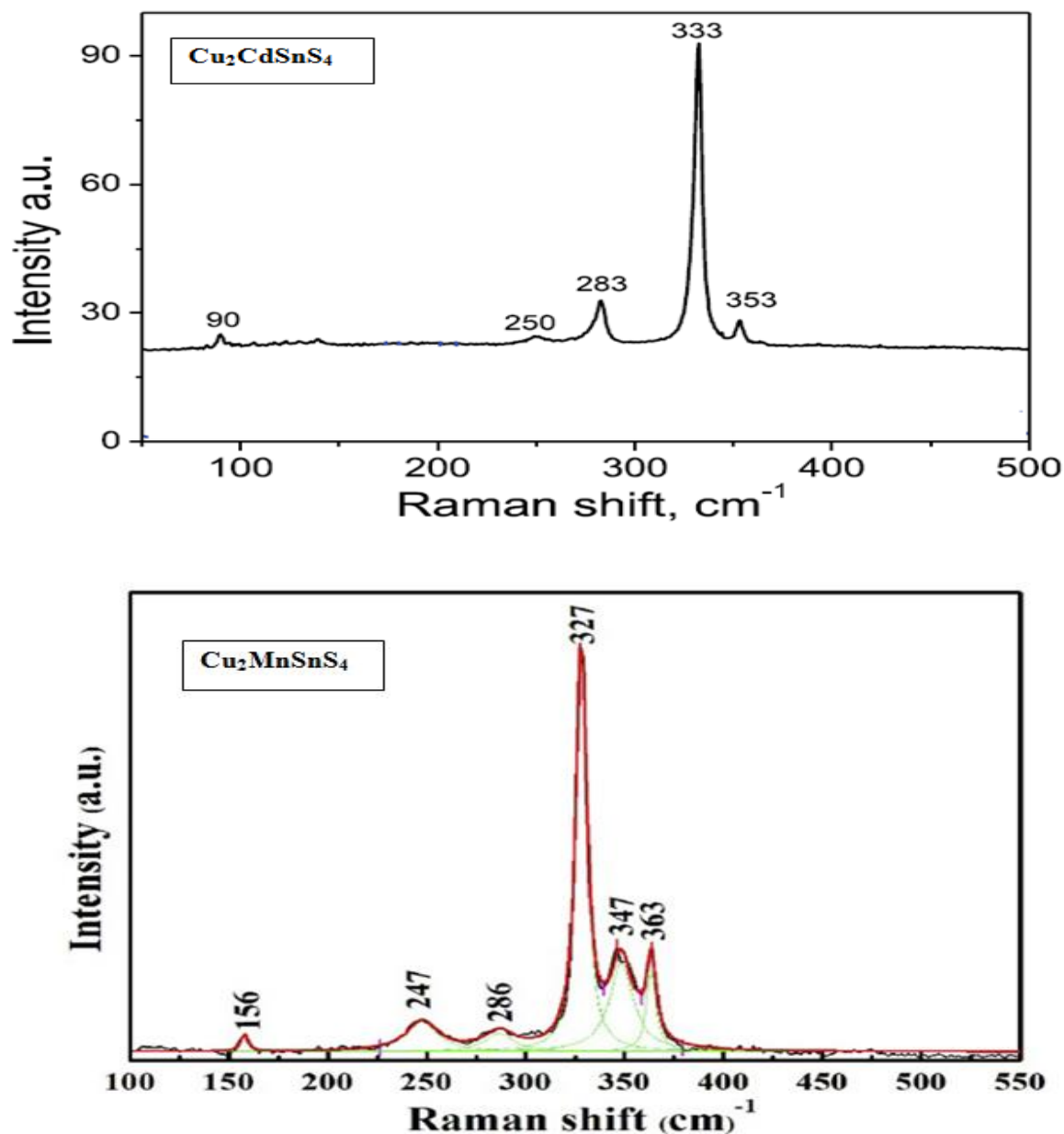


Figure II.9 : Spectre Raman des deux composés CCTS [Tim19] et CMTS [Yu17].

II.2.3. Propriétés électriques

Le CCTS et le CMTS sont des semi-conducteurs de type p dont la conductivité [Men15, Chen17] dépend principalement des défauts intrinsèques de Cu_{Cd} et V_{Cu} respectivement. Yuan et al. [Yuan15] ont calculé les énergies de formation des différents défauts dans le $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ et ont trouvé que l'énergie de formation du défaut accepteur de Cu_{Cd} est inférieure à l'énergie de formation de tous les autres défauts, y compris le défaut accepteur V_{Cu} . Ce qui rend le défaut donneur Cu_{Cd} dominant dans ce matériau, et par conséquent sa conductivité sera de type p. Par contre, Meng et al. [Men15] ont rapporté que le défaut accepteur V_{Cu} est le défaut dominant dans le même matériau. L'énergie de formation du défaut Cu_{Cd} dans le CCTS et du défaut Cu_{Mn} dans le CMTS est légèrement supérieure à l'énergie de formation du défaut Cu_{Zn} dans le CZTS [Che17, Shi17]. Ces calculs théoriques montrent que la substitution du zinc dans le CZTS par du Cd ou Mn peuvent améliorer le rendement de conversion des cellules solaire associées. En effet, Su et al. [Su15] ont atteint un rendement de 9,24% pour une cellule solaire de $\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Cd})\text{SnS}_4$ à un taux de substitution de Cd de 40%, alors qu'une cellule de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pure a donné un rendement de 5,3%. De plus, Lie et al. [Lie18] ont atteint un rendement de 7.59% pour une cellule de $\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Mn})\text{Sn}(\text{S}, \text{Se})_4$ à un taux de substitution de Mn de 5%, alors tandis qu'une cellule de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe}_4)$ pure a donné un rendement de 6.42%. Les valeurs expérimentales (Tableau II.6) de la résistivité, de la concentration des porteurs et de la mobilité de porteurs dans les matériaux CCTS et CMTS tirées de la littérature varient de manière significative et dépendent en général de la composition chimique et de la technique de dépôt utilisée.

Tableau II.6 : Paramètres électriques expérimentaux des couches minces de CCTS et CMTS.

Matériau	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Concentration de porteurs de charge (cm^{-3})	Mobilité ($\text{cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Références
CCTS	7×10^2	4.6×10^{16}	0.2	[Xia13]
	204	2.9×10^{16}	1.1	[Zha15]
	6.5	1.1×10^{18}	0.78	[Men15]
	$2.9 \cdot 10^2$	3.5×10^{16}	1.7	[Men15]
	-	9.239×10^{13}	4.26×10^4	[Ibr15]
CMTS	1.89×10^{-3}	9.58×10^{20}	4.26	[Lon19]
	-	8.4×10^{19}	0.16	[Pra16]
	-	$\approx 10^{20}$	≈ 1	[Lie18]

II.2.4. Propriétés optiques

Plusieurs travaux concernant l'étude des propriétés optiques de couches minces de CCTS et CMTS ont été rapportés dans la littérature. Ces semi-conducteurs à gap direct ont un coefficient d'absorption très élevé de l'ordre de 10^4 cm^{-1} dans la gamme de la lumière visible, semblable à celui du CZTS. La valeur du gap optique de ces matériaux n'est pas précise car elle dépend de la composition chimique et les conditions d'élaboration. En effet, les valeurs du gap rapportées dans la littérature sont généralement légèrement inférieures à celle du CZTS qui est de l'ordre de 1.5 eV. La valeur du gap devrait être comprise entre 1.1 et 1.3 eV pour obtenir une absorption optimale permettant d'améliorer le rendement de conversion photovoltaïque. Ce qui peut être effectué par la substitution du Zn dans le CZTS par du Cd ou du Mn, permettant ainsi l'obtention de nouveaux matériaux absorbeurs de CCTS et CMTS très promoteurs pour la conversion photovoltaïque. Cependant la toxicité du cadmium pousse les chercheurs à l'éviter et s'intéresser beaucoup plus au développement des cellules à base de CMTS car le Mn est aussi abondant que le Zn et non toxique. Le tableau II.7 présente quelques valeurs expérimentales du gap optique des couches minces de CCTS et CMTS.

Tableau II.7 : Valeurs du gap optiques du CCTS et du CMTS tirées de la littérature.

Matériau	Energie du gap E_g (eV)	Références
CCTS	1.37	[Mat05]
	1.40	[Cui12a]
	1.41	[Su15]
	1.38	[Lon15]
	1.49	[Lon15]
CMTS	1.27	[Hon16]
	1.39	[Hon16]
	1.26	[Mar17]
	1.28	[Cui12b]
	1.60	[Pra16]
	1.57	[Kat19]

II.3. Techniques de dépôt

Les couches minces de CZTS, $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ et $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ sont obtenues par des méthodes de dépôt dites physiques ou chimiques classées en deux catégories, le dépôt sous vide par les méthodes physiques et le dépôt hors vide par les méthodes chimiques. L'objectif principal du choix de la méthode est de trouver une voie économique et appropriée pour obtenir des couches minces de qualité.

II.3.1. Méthodes physiques

II.3.1.1. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique, appelée aussi dépôt PVD (ou sputtering en anglais), est une technique largement utilisée par de nombreux laboratoires [Seo03, Jim07, Bra13] pour préparer des couches minces de haute qualité. Cette méthode consiste à bombarder une cible servant de cathode avec des ions argon d'énergie suffisante pour lui arracher ses atomes. L'argon est introduit dans l'enceinte de dépôt sous une faible pression (de l'ordre de 10^{-4} Pa). La cathode sur laquelle est montée la cible à pulvériser, constituée du matériau à déposer, est polarisée négativement. Une décharge électrique se forme entre la cathode et les substrats, et le milieu gazeux devient ionisé. Il s'ensuit alors la coexistence d'ions positifs, des charges négatives et d'espèces neutres, ce qu'on appelle un plasma. Sous l'effet de différence de potentiel, les ions argon attirés par la cathode, bombardent la cible de pulvérisation. Des atomes de la cible sont alors éjectés et vont se déposer sur les substrats (Fig. II.10).

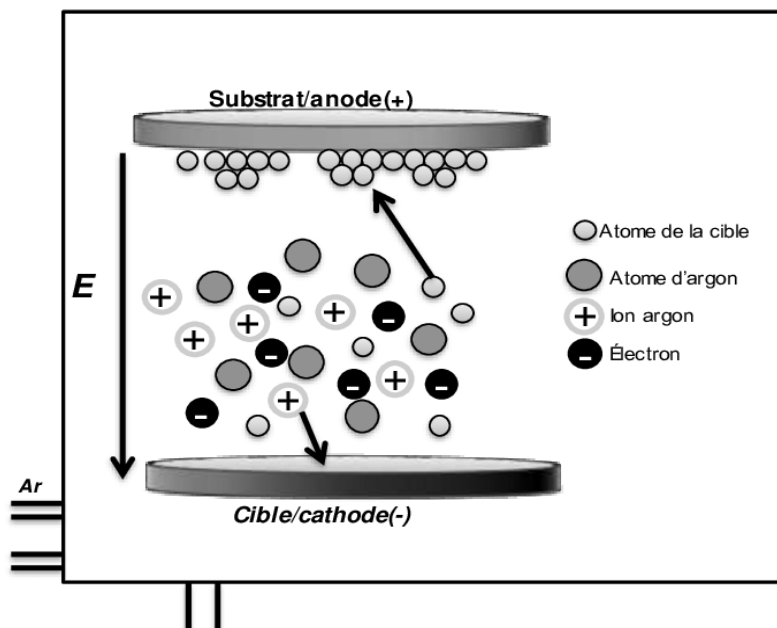


Figure II.10: Schéma descriptif de principe de fonctionnement d'un appareil de pulvérisation Cathodique.

Les couches minces de CZTS (ou CCTS et CMTS) peuvent être déposées selon deux procédés: une seule étape sans sulfuration et un dépôt en deux étapes qui consiste à déposer les précurseurs métalliques Cu-Zn-Sn suivi d'une sulfuration (recuit dans une atmosphère de $S_2 + N_2$). Obtenir un film compact requiert donc de travailler à de faibles pressions, ce qui ralentit la vitesse de dépôt. Dans certains cas, pour accélérer cette vitesse de dépôt à basse pression, un champ magnétique est appliqué pour piéger les ions près de la cible. On parle alors de pulvérisation cathodique magnétron (magnetron sputtering en anglais).

Ito et Nakazawa [Ito88] sont les premiers qui ont préparé des couches minces de CZTS par cette méthode. Jimbo et al. [Jim07] ont développé un appareillage de dépôt pour la synthèse de couches minces CZTS. Le dispositif est placé sous vide de 10^{-4} Pa avec une source d'argon à 0.5 Pa. Les cibles utilisées sont à base de Cu, ZnS et SnS. Le temps de dépôt varie de 15 minutes à une heure. Tous les échantillons sont ensuite recuits sous atmosphère $N_2 + 20\%$ H_2S pendant trois heures. Il s'agit donc d'un procédé en deux étapes. L'optimisation des concentrations permet d'atteindre un rendement de 5.74% [Jim07]. Un autre procédé en deux étapes, cette fois-ci recuit sous H_2Se pur, permet l'obtention d'un matériau aux rendements plus importants (9.5%) [Bra13]. La fabrication d'une cellule solaire à base de CCTS par pulvérisation cathodique a été aussi rapportée, et un rendement de 1.14% a été obtenu [Guo16]. Aucune cellule solaire à base de CMTS n'a été trouvée dans la littérature.

II.3.1.2. Evaporation thermique

Le dépôt par évaporation ou par co-évaporation consiste à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur un substrat maintenu à une température comprise entre 400 et 600 °C (Fig. II.11). Il existe plusieurs possibilités pour chauffer le matériau ; soit à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule ou par induction ou à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique. Les sources de matériaux à déposer sont également des cibles de composés très purs (99.99999 %).

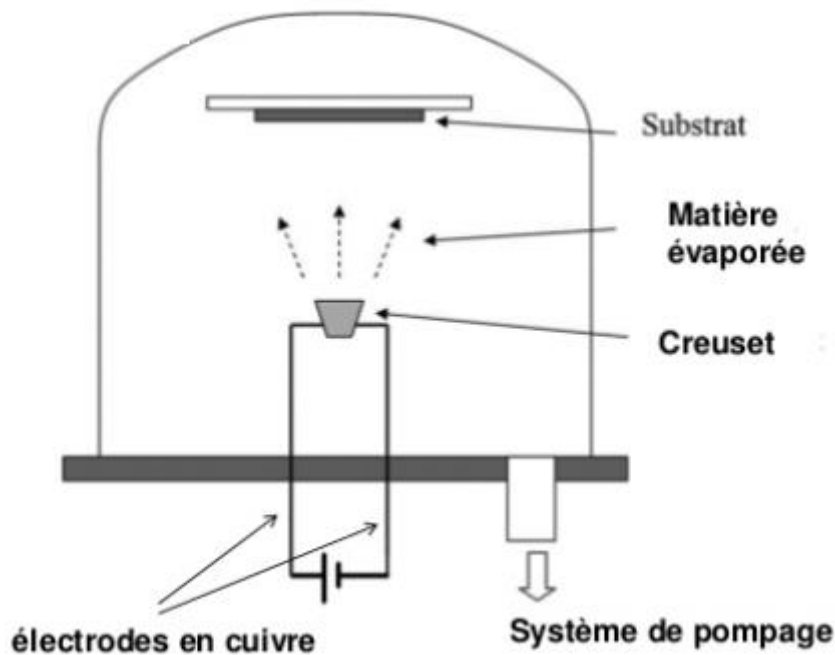


Figure II.11: Schéma d'un équipement de co-évaporation.

Katagiri et al. [Kat97] sont les premiers en 1997 qui ont décrit l'élaboration d'une cellule solaire à base de CZTS par cette méthode. Des couches métalliques de Cu/Sn/Zn (Zn en contact avec le molybdène) ont ainsi été déposées et recuites à 500 °C sous atmosphère N_2+H_2S , avec un rendement de 0.66 %. Il s'agit encore une fois d'un procédé en deux étapes. Par la suite, le rendement des cellules solaires à base CZTS élaborées par évaporation est amélioré de plus en plus jusqu'à atteindre 8.4% [Shi13], et 12.6% pour le CZTSe [Wan13]. Marchionna et al. [Mar17] ont élaboré une cellule solaire à base de CMTS obtenue par évaporation thermique et ont obtenu un faible rendement de 0.33%. Ce rendement a été par la suite amélioré à 0.83% Donne et al. [Don17] en utilisant la même technique. Aucune étude concernant la fabrication de couches minces ou cellules solaires à base du CCTS n'a été rapportée dans la littérature.

II.3.1.3. L'ablation Laser

La technique d'ablation Laser (Pulsed Laser deposition (PLD) en anglais) est plus récente que les techniques de dépôt par la pulvérisation ou par évaporation. Elle permet également de préparer des couches minces de très bonne qualité Cette technique consiste à focaliser un faisceau Laser de forte énergie sur une cible constituée du matériau que l'on veut déposer provoquant une évaporation de ce dernier. Le matériau évaporé est ensuite déposé sous forme de

couches minces sur un substrat (Fig. II.12), il s'agit donc d'une évaporation. Ce processus nécessite de travailler sous ultravide. L'avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés. Pour déposer le CZTS, des poudres de Cu_2S , ZnS et SnS_2 sont utilisées comme cible sous forma de pastille [Mor07].

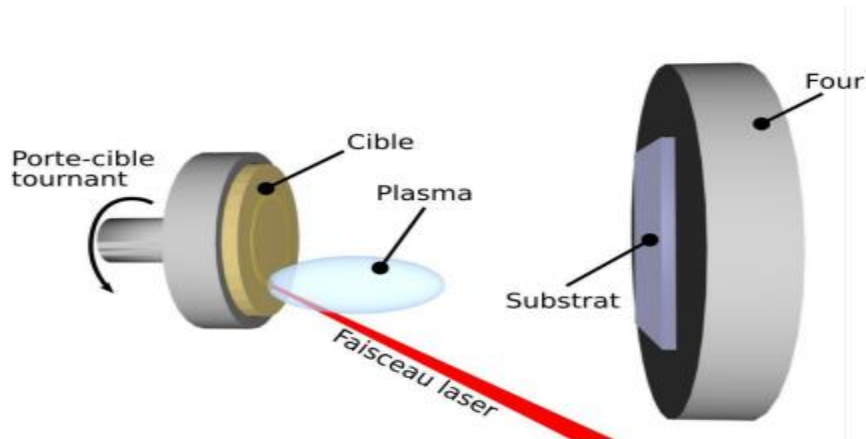


Figure II.12 : Schéma du principe de dépôt par ablation laser. Ces éléments se trouvent dans une enceinte sous vide.

Il n'existe que peu de publications concernant le dépôt de cellules solaires en couches minces CZTS et aucune concernant le dépôt de couches minces de CCTS et CMTS par cette technique, en raison de la petite surface des couches déposées non suffisante pour la fabrication commerciale nécessitant une surface de cellules plus grande. Mohalkar et al. [Moh12] ont déposé des couches minces de CZTS par la technique d'ablation laser et ont étudié l'effet de la composition chimique de la pastille CZTS sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des couches déposées. Un rendement de 4.3% a été obtenu avec un rapport de composition $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 1.1$.

Les techniques de dépôt sous vide permettent d'obtenir des couches minces CZTS de hautes qualités pour la conversion photovoltaïque avec des rendements de cellules significatifs. Cependant les coûts de mise en œuvre des procédés sous vide et à des températures élevées dans certains cas les rendent très onéreux.

II.3.2. Méthodes chimiques

Diverses techniques de dépôt chimiques en phase liquide (l'électrodéposition, le sol gel et le spray pyrolyse) ne nécessitant pas de travailler sous vide, ont été développées afin de réduire le coût de fabrication et obtenir des cellules photovoltaïques de grande surface.

II.3.2.1. L'électrodéposition

L'électrodéposition est une technique industrielle largement utilisée pour le dépôt de métaux ou d'alliages métalliques, avec des applications variées [Lin05] allant des traitements anticorrosion sur grande surface aux industries électroniques de pointe (dépôt de cuivre sur puces, têtes magnétiques, etc.). Le principe de cette technique consiste à solutionner les sels des éléments chimiques que l'on veut déposer (en général des chlorures, des acétates ou des sulfates) dans un bain chimique contenant de l'eau déionisée obtenant ainsi un électrolyte. Dans le cas du dépôt de CZTS, il s'agit d'une solution aqueuse contenant des ions de cuivre, de zinc, d'étain et de soufre. Le bain d'électrolyte est souvent gardé à faible pH pour éviter les problèmes de formation d'espèces non désirées (des hydroxydes métalliques par exemple). Pour réaliser le dépôt, les éléments suivant sont nécessaires : une électrode de travail (anode) qui représente le substrat sur lequel est réalisé le dépôt (substrat à surface conductrice), une contre électrode (cathode) pour le passage du courant et une électrode de référence pour contrôler le potentiel appliqué au substrat et un potentiostat (Fig. II.13).

Lorsqu'on applique un courant électrique (en utilisant le potentiostat) entre l'anode et la cathode plongées dans l'électrolyte, les cations métalliques se réduisent pour se précipiter sur l'anode qui est le substrat, permettant ainsi la formation d'un dépôt dont l'épaisseur varie selon le temps de dépôt. La clé pour l'utilisation de cette méthode de dépôt est de trouver la différence de potentiel appropriée entre les deux électrodes, de telle sorte que les cations métalliques peuvent être réduits efficacement sans que les réactions indésirables ne se produisent. Le potentiel de réduction varie d'un élément chimique à un autre, c'est pourquoi les trois métaux Cu, Zn et Sn dans le cas de dépôt de CZTS sont généralement déposés séparément dans des électrolytes différents [Scr09]. Généralement, dans le cas de dépôt de couches minces de CZTS, on dépose uniquement les métaux Cu-Sn-Z (ou Cu-Zn-Sn) sans aucune source de soufre, et la couche des métaux obtenue est ensuite sulfurisée (recuit sous atmosphère de H₂S) obtenant ainsi le composé quaternaire de CZTS. Cette procédure de dépôt est la plus utilisée dans la plupart des travaux publiés [Scr09, Enn09, Ahm12, Ge14, Li14]. Pour déposer les quatre éléments en même temps, les potentiels individuels doivent être rapprochés généralement en utilisant des agents

complexants comme le citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). Seulement peu de travaux décrivent l'élaboration de couches minces de CZTS par cette méthode [Far14].

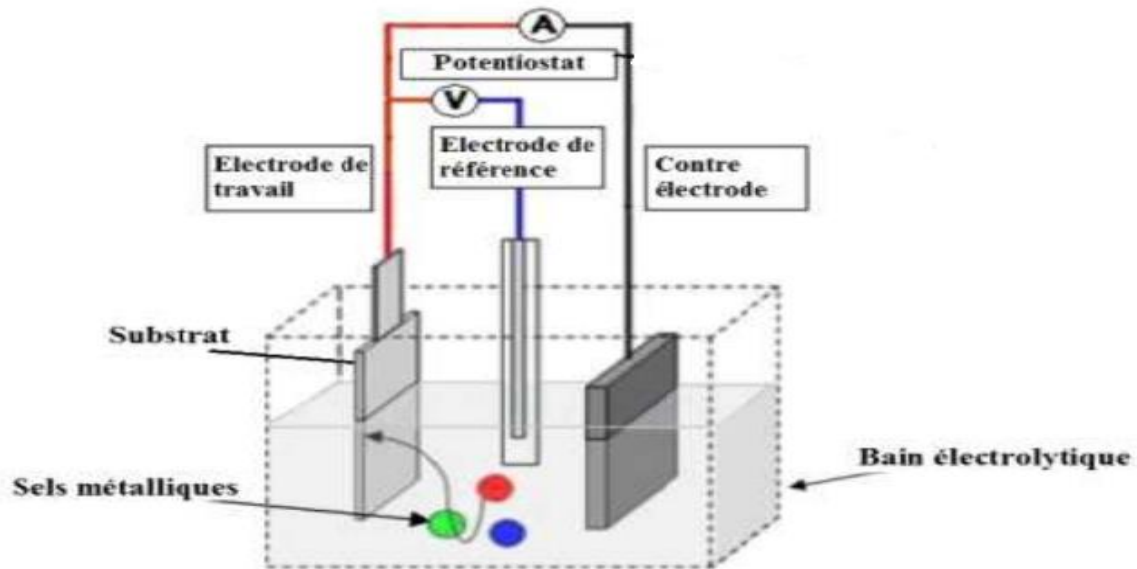


Figure II.13: Schéma d'illustration de la technique d'électrodéposition.

Scragg et al. [Scr09] sont les premiers qui se sont intéressés à l'élaboration de cellules solaires CZTS par la technique d'électrodéposition. Ils ont utilisé du chlorure de cuivre, de l'étain et du zinc comme précurseurs dissous dans une solution de mélange contenant du NaOH. Le dépôt des différents métaux a été effectué séparément dans l'ordre Cu, Sn, Zn à une température ambiante sur un substrat Mo/SLG. Les couches obtenues ont été ensuite sulfurées à 550 °C. Le rendement de la cellule solaire réalisée est de 0.8%. Par la suite, Ahmed et al. [Ahm12] ont obtenu un rendement record de 7.3%. Un rendement de 7.1% a été aussi atteint par Tao et al. [Tao16] en utilisant la même technique. Le dépôt de couches minces de CMTS par la technique d'électrodéposition a été effectué la première fois par Yu et al. [Yu17]. Un rendement de 0.76%, pour une cellule solaire CMTS préparée par électrodéposition, a été obtenu par la suite, par le même groupe [Yu18]. A ce jour, aucun travail concernant l'élaboration des couches minces de CCTS par cette technique a été mentionné.

II.3.2.2. Dépôt par technique sol-gel

Le procédé sol-gel est utilisé dans de nombreux domaines. Mais, c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application. En effet, cette méthode est particulièrement bien adaptée à la réalisation de films et revêtements, par exemple pour un traitement de surface de verre ou de métal. C'est une technique qui consiste à déposer sur un substrat une solution gélifiée contenant des précurseurs moléculaires dissous dans un solvant et un liant. Par la suite, ce gel déposé sur le substrat soumis à un séchage pour évaporer le solvant et puis à un recuit pour former la cristallisation de précurseurs obtenant ainsi une couche mince du matériau désiré. Les deux procédés les plus connus pour le dépôt de couches minces par voie sol-gel sont :

1. **Le spin coating** : Cette technique consiste à déposer une petite quantité du gel (sous forme de gouttes) sur un substrat mis en rotation par une tournante de vitesse et accélération contrôlées, le gel est ainsi répandu sur toute la surface du substrat sous l'effet de force centrifuge (Fig. II.14). L'épaisseur de la couche dépend de la concentration des précurseurs, de la viscosité de la solution, du temps de dépôt et de la vitesse de rotation du substrat.
2. **Le dip coating** : Cette technique consiste à immerger le substrat verticalement dans le gel puis le retirer très lentement de manière contrôlée (Fig. II.15). Dans cette technique, l'épaisseur de la couche dépend principalement de la viscosité de la solution, de la concentration des précurseurs dans la solution et de la vitesse à laquelle le substrat est retiré.

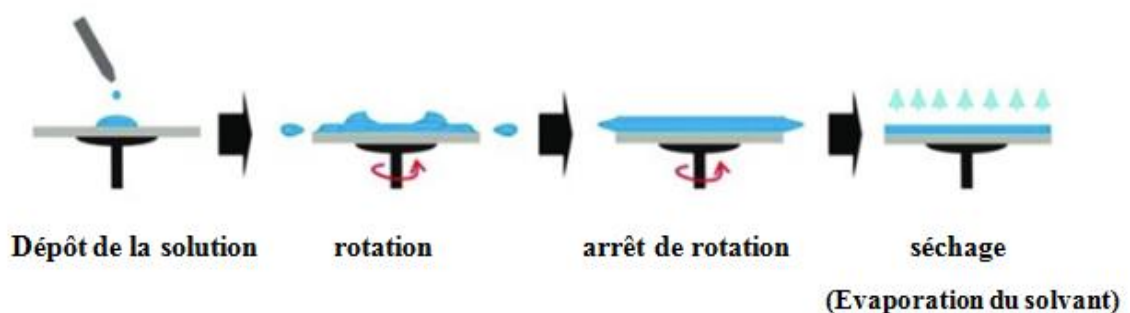


Figure II.14 : Schéma des étapes du dépôt par spin-coating.

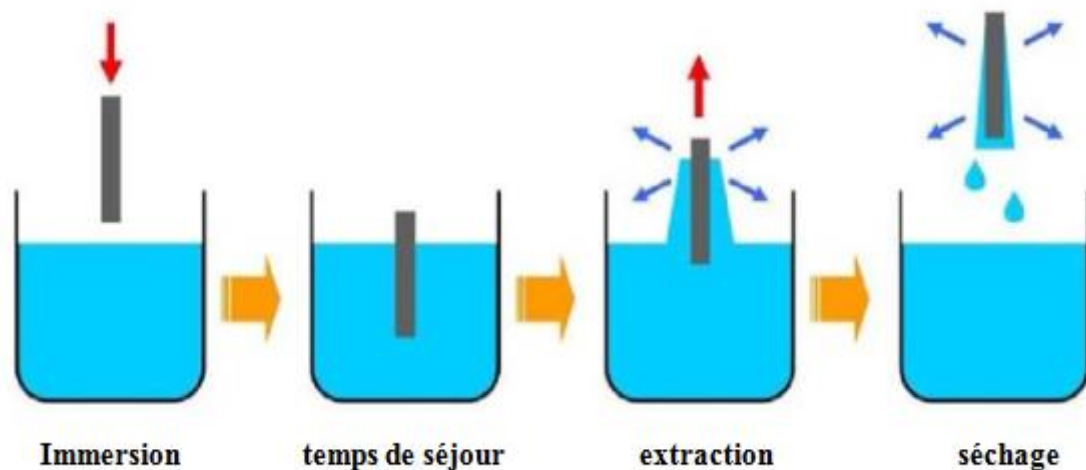


Figure II.15: Schéma des étapes du dépôt par dip-coating.

Après l'étape de dépôt et séchage, les films obtenus sont ensuite soumis à un recuit pour former la cristallisation des précurseurs. Dans la plupart des travaux cités dans la littérature concernant l'élaboration du CZTS par cette technique, on dépose uniquement les précurseurs de trois métaux (Cu, Zn, Sn) sans aucune source de soufre. Par la suite, les films sont soumis à un recuit dans une atmosphère de $H_2S + N_2$ à une température comprise entre 450 et 550 °C [Tan07, Tan11, Mae11, Sar11]. La solution des précurseurs est obtenue en dissolvant de l'acétate de cuivre ($Cu(CH_3COO)_2$) (ou de chlorure de cuivre), de l'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2$) et du chlorure d'étain ($SnCl_2$) dans du 2-méthoxyéthanol avec la monoéthanolamine (MEA) comme stabilisateur. Dans le cas de dépôt de quatre éléments à la fois, la solution de dépôt est formée cette fois-ci à partir des mêmes précurseurs cités précédemment avec la thiourée (CH_4N_2S) comme source du soufre. Le recuit est ensuite se fait soit dans une atmosphère de H_2S+N_2 ou uniquement de N_2 [Aga15, Wan15]. A ce jour, le meilleur rendement d'une cellule solaire à base de CZTS préparée par la méthode sol-gel est de 5.1% [Su14]. En ce qui concerne les cellules solaires à base de CCTS et CMTS, le rendement maximum obtenu par cette technique est de 8 % [Had19] et 1.8% [Xiu18] respectivement.

II.3.2.3. Dépôt par spray pyrolyse

La technique spray pyrolyse (spray pyrolysis en anglais) est devenue une méthode de dépôt attrayante en raison de sa simplicité et de son faible coût, ne nécessitant pas de substrats de haute

qualité et de la possibilité de dépôt sur une grande surface, condition requise à l'échelle d'industrie. Cette technique est utilisée pour l'élaboration des couches minces et épaisses, les revêtements en céramique et les poudres. Le principe de dépôt par la technique spray pyrolyse consiste à transformer une solution contenant les précurseurs de matériau à déposer en un nuage de gouttelettes qui vont se condenser sur un substrat chauffé (Fig. II.16). Quand la solution des précurseurs arrive en contact avec le substrat chauffé, le solvant est évaporé et la réaction de formation du matériau souhaité a lieu. Le spray pyrolyse a été employé pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre [Moc51] et dans la production de pile solaire [Hil64]. Les équipements du spray pyrolyse sont constitués d'un atomiseur pour répandre la solution en très fines gouttelettes, d'une plaque chauffante équipée d'une résistance à fil de tungstène et un régulateur de température pour réaliser les dépôts à la température souhaitée.

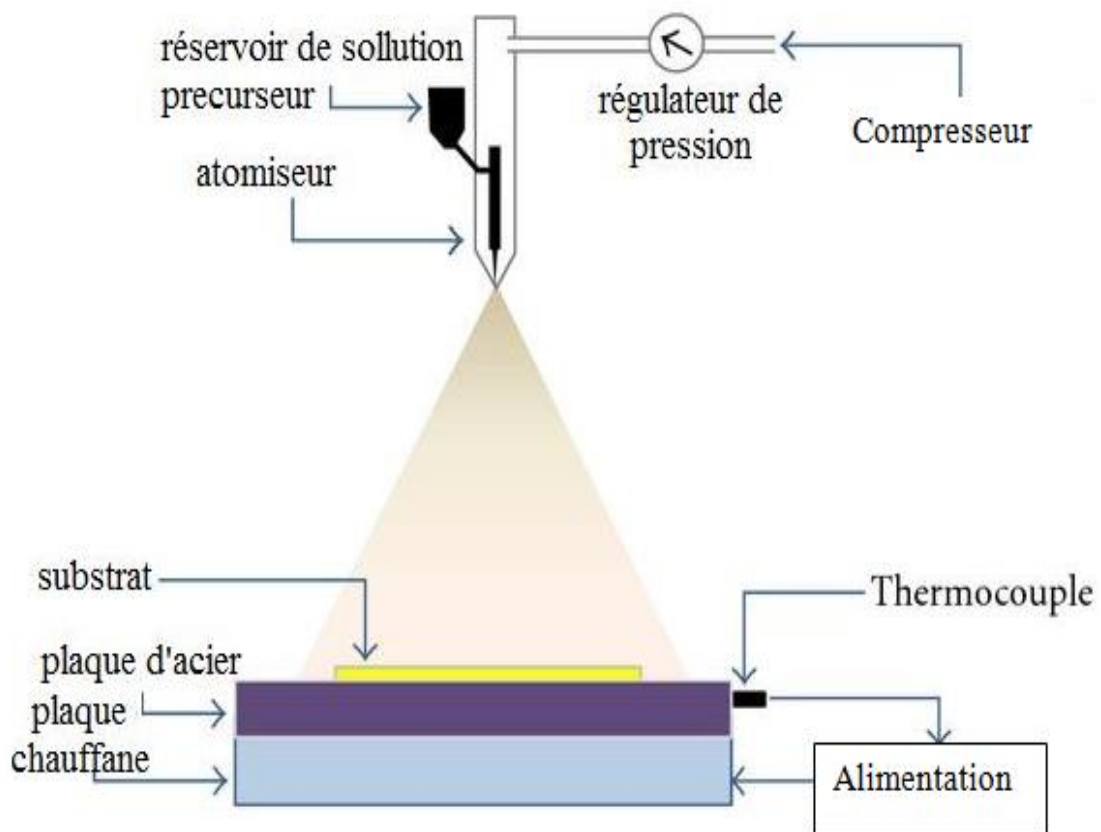


Figure II.16 : Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

Généralement, on distingue deux types d'atomiseurs utilisés pour le dépôt par spray pyrolyse :

1. **Atomiseur pneumatique** : où un compresseur envoie un flux de gaz qui rencontre la goutte de la solution dans le bec, provoquant ainsi la pulvérisation de la solution en fines gouttelettes.
2. **Atomiseur à ultrason** : dans ce cas, l'atomisation de la solution est produite grâce à une vibration actionnée par un générateur d'ondes ultrasoniques.

Dans le cas du spray à pneumatique, les gouttelettes sortent du bec avec une vitesse qui dépend de la pression du gaz appliquée et du diamètre du bec. L'inconvénient de ce processus est que les tailles des gouttelettes ne sont pas homogènes. Dans le cas du spray à ultrason, la vitesse de sortie des gouttelettes est très faible mais par contre, la taille des gouttelettes est homogène et très fine.

La distance entre l'atomiseur et le substrat doit être bien optimisée pour obtenir des couches homogènes. En effet, si la distance entre l'atomiseur et le substrat est trop grande, des nanoparticules se forment et précipitent à la surface du substrat donnant un film nanoporeux. Par contre, si la distance est trop proche, les gouttelettes n'auront pas le temps pour se disperser et coalescent sur le substrat. Elles forment ainsi des gouttes à la surface qui s'évaporent en formant des cratères.

Dans les nombreux travaux publiés concernant l'élaboration du CZTS par spray pyrolyse, la solution des précurseurs est généralement obtenue en dissolvant du chlorure de cuivre (CuCl_2), du chlorure de zinc (ZnCl_2) ou de l'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), du chlorure d'étain (SnCl_2) et de la thiouré ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) dans de l'eau distillée. Pour se rapprocher de la formule stœchiométrique de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, la molarité de chlorure de cuivre dans la solution doit être le double de celle du chlorure de zinc et d'étain. Un excès en thiourée est nécessaire pour compenser la perte en soufre qui se vaporise suite au chauffage du substrat. Le dépôt de couches minces de CZTS par spray pyrolyse a été cité la première fois par Nakayama et al. [Nak96] en 1996. Par la suite, cette technique est devenue intéressante pour le dépôt de CZTS et de nombreux travaux ont été consacrés à l'optimisation des différents paramètres de dépôt, tels que le temps de dépôt et la température du substrat [Kem07, Dar12, Thi14], la concentration du cuivre [Kum10, Raj14], de la thiourée [Kum10], du zinc [Bou17] dans la solution du spray, le PH de la solution [Kum09] et le flux du spray [Raj14]. On note que bien que la thiourée est introduite en excès, les couches produites restent déficitaires en soufre (< 50%) [Raj14]. Ceci peut être dû à l'absence de recuit sous atmosphère soufrée. Valdés et al. [Val14] ont rapporté que

dans les couches minces de CZTS élaborées par spray pyrolyse suivi d'un recuit dans une atmosphère contenant de la vapeur de soufre afin d'optimiser la stœchiométrie en soufre, des proportions de soufre entre 51.1 et 52.55 % ont été mesurées.

Bien que l'élaboration des couches minces de CZTS par spray pyrolyse a été largement rapportée dans la littérature, peu de travaux concernant les cellules solaires CZTS fabriquées par cette technique ont été cités [Pra11, Vig13, Tan14,]. En effet, Nguyen et al. [Ngu15] ont affirmé qu'ils ont élaboré une cellule solaire CZTS par spray pyrolyse et obtenu un rendement maximum de 5.8%. La solution des précurseurs a été préparée avec du nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), du nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), de méthanesulfonate d'étain ($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$) et de la thiourée ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) comme source du soufre. Le PH de la solution est ajusté à 1.5 en ajoutant de l'acide HCl. Le dépôt a été effectué sur un substrat de Molybdène (Mo/SLG) à une température de 380°C. Les couches obtenues ont été ensuite recuite à 600 °C sous une atmosphère contenant de la vapeur de soufre pendant 30 min. La cellule est par la suite complétée par des couches de CdS, de ZnO et finalement d'une fine couche d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) conduisant ainsi à une cellule de structure SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO/ITO. Peu de travaux se rapportant à la fabrication des cellules solaires de CCTS et de CMTS par la technique spray pyrolyse sont cités. Le rendement de conversion photovoltaïque dans ces cellules solaires fabriquées par la technique spray pyrolyse reste très faible. En effet, un rendement de 1.14% a été obtenu dans une cellule à base de CCTS par Tombak et al. [Tom20] et de 0.19% dans une cellule à base de CMTS par Prabhakar et al. [Pra16].

Références du chapitre II

- [Aga15] G.L. Agawane, A.S.Kamble, S.A.Vanalakar, S.W.Shin, M.G.Gang, J. H. Yun, J. Gwak, A.V.Moholkar, J. H. Kim, *Materials Letters*, **vol. 158**, 58 (2015).
- [Ahm12] S. Ahmed, K. B. Reuter, O. Gunawan, L. Guo, L. T. Romankiw, H. Deligianni, *Advanced Energy Materials*, **vol. 2**, 253 (2012).
- [Alt08] M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok and E. Mellikov, *Physica Status Solidi (a)*, **vol. 205**, 167 (2008).
- [Bar12] D. A. R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, and D. B. Mitzi, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **vol. 20** (issue 1), 6 (2012).
- [Ber05] T. Bernert, A. Pfitzner, *Crystalline Materials*, **vol. 220** (issue 11), 968 (2005).
- [Bou17] F. Z. Boutebakh, A. Beloucif, M. S. Aida, A. Chettah, N. Attaf, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **vol. 29**, 4089 (2017).
- [Bra13] G. Brammertz, M. Buffière, Y. Mevel, Y. Ren, A. E. Zaghi, N. Lenaers, Y. Mols, C. Koeble, J. Vleugels, M. Meuris, J. Poortmans, *Applied Physics Letters*, **vol. 102** (issue 1), 013902 (2013).
- [Che09a] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, and S. H. Wei, *Physical Review B*, **vol. 79** (issue 16), 165211 (2009).
- [Che09b] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh and S. Wei, *Applied Physics Letters*, **vol. 94**, 041903 (2009).
- [Che10] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, S. H. Wei, *Applied Physics Letters*, **vol. 96** (issue 2), 021902 (2010).
- [Che12] S. Chen, L. W. Wang, A. Walsh, X. G. Gong, S. H. Wei, *Applied Physics Letters*, **vol. 101** (issue 22), 223901 (2012).
- [Che15] L. L. Chen, H. M. Deng, K. Z. Zhang, L. Huang, J. Liu, L. Sun, P. X. Yang, J. H. Chu, *Materials Science Forum*, **vol. 814**, 39, (2015).
- [Che17] R. Chen, C. Persson, *Journal of applied physics*, **vol. 121**, 203104 (2017).
- [Chy00] S.I. Chykhrij, L.V. Sysa, O.V. Parasyuk, L.V. Piskach, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 307, 124 (2000).
- [Cui12a] Y. Cui, G. Wang, D. Pan, *Journal of Materials Chemistry*, **vol. 22**, 12471 (2012).
- [Cui12b] Y. Cui, R. Deng, G. Wang, D. Pan, *Journal of Materials Chemistry*, **vol. 22**, 23136 (2012).
- [Dar12] W. Daranfedi, M.S. Aida, N. Attaf, J. Bougdira, H. Rinnert, *Journal of Alloys and Compounds*, **vol. 542**, 22 (2012).

- [Don17]** A. Le Donne, S. Marchionna, M. Acciarri, F. Cernuschi, S. Binetti, *Solar Energy*, **vol. 149**, 125 (2017).
- [Enn09]** A. Ennaoui, M. L. Steiner, A. Weber, D. A. Ras, I. Kotschau, H. W. Schock, R. Schurr, A. Holzinger, S. Jost, R. Hock, T. Vob, J. Schulze, A. Kirbs, *Thin Solid Films*, **vol. 517**, 2511 (2009).
- [Far14]** M. Farinella, R. Inguanta, T. Spanò, P. Livreri, S. Piazzaa, C. Sunseri, *Energy Procedia*, **vol. 44**, 105 (2014).
- [Fer09]** P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé and A. F. da Cunha, *Thin Solid Films*, **vol. 517** (issue 7), 2519 (2009).
- [Fer10a]** P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé and A. F. da Cunha, *Physica Status Solidi (c)*, **vol. 7**, 901 (2010).
- [Fer10b]** P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, and A. F. da Cunha, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **vol. 43** (issue 21), 215403 (2010).
- [Fer11]** P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, and A. F. da Cunha, *Journal of Alloys and Compounds*, **vol. 509** (issue 28), 7600 (2011).
- [Fri97a]** T. M. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich, H. W. Schock, *Proceedings of the 14th European PVSEC and Exhibition*, P4B.10, 1242 (1997).
- [Fri97b]** T.P. Fries, Y. Shapira, F. Palacio, M. C. Morón, G. J. McIntyre, R. Kershaw, A. Wold, E. J. Mcniff, *PHYSICAL REVIEW B*, **vol. 56** (issue 9), 5424 (1997).
- [Ge14]** J. Ge, J. Jiang, P. Yang, C. Peng, Z. Huang, S. Zuo, L. Yang, J. Chu, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **vol. 125**, 20 (2014).
- [Gua13]** H. GUAN, J. ZHAO, X. WANG, F. YU, *Chalcogenide Letters*, **vol. 10**, 367 (2013).
- [Guo16]** H. Guo, Y. Li, X. Fang, K. Zhang, J. Ding, N. Yuan, *Materials Letters*, **vol. 162**, 97 (2016).
- [Had19]** S. Hadke, S. Levchenko, G. S. Gautam, C. J. Hages, J. A. Márquez, V. I. Roca, E. A. Carter, T. Unold, L. H. Wong, *Advanced Energy Materials*, **vol. 9** (issue 45), 1902509 (2019).
- [Hal78]** S. R. Hall, J. T. Szymanski, J. M. Stewart, *Canadian Mineralogist*, **vol. 16**, 131 (1978).
- [Has20]** A. S. Hassanien, I.M. El Radaf, *Physica B: Physics of Condensed Matter*, **vol. 585**, 412110 (2020).
- [Hil-64]** J.E. Hill, R.R. Chamberlin, *US Patent* 3, 148, 084 (1964).
- [Him91]** M. Himmrich, H. Haeuseler, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **vol. 47**, 933 (1991).

- [Hon15] L.Chen, H. Deng, J. Tao, W. Zhou, L. Sun, F. Yue, P. Yang, *Journal of Alloys and Compounds*, **vol. 640**, 23 (2015).
- [Hon16] L. Chen, H. Deng, J. Tao, H. Cao, L. Sun, P. Yang, J. Chu, *Acta Materialia*, **vol. 109**, 1 (2016).
- [Ibr15] A.S. Ibraheam, Y. Al-Douri, U. Hashim, M.R. Ghezzar, A. Addou, Waleed, K. Ahmed, *Solar Energy*, **vol. 114**, 39 (2015).
- [Ito88] K. Ito, T. Nakazawa, *Japanese Journal of Applied Physics*, **vol. 27**, 2094 (1988).
- [Jia11] M. Jiang, Y. Li, R. Dhakal, P. Thapaliya, M. Mastro, J. D. Caldwell, F. Kub, X. J. Yan, *Journal of Photonics for Energy*, **vol. 1**, 019501 (2011).
- [Jim07] K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W. S. Maw, H. Araki, K. Oishi, H. Katagiri, *Thin Solid Films*, **vol. 515**, 5997 (2007).
- [Kam07] N. Kamoun, H. Bouzouita, B. Rezig, *Thin Solid Films*, **vol. 515**, 5949 (2007).
- [Kat01] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, S. Miyajima, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **vol. 65**, 141 (2001).
- [Kat12] T. Kato, H. Hiroi, N. Sakai, S. Muraoka and H. Sugimoto, *Proceeding of the 27th EUPVSEC* (2012).
- [Kha12] A. Khare, B. Himmetoglu, M. Cococcioni, and E. S. Aydil, *Journal of Applied Physics*, **vol. 111** (issue 12), 123704 (2012).
- [Khe13] V. Kheraj, K. K. Patel, S. J. Patel, D. V. Shah, *Journal of Crystal Growth*, **vol. 362**, 174 (2013).
- [Kum09] Y. B. K. Kumar, G. S. Babu, P. U. Bhaskar, V. S. Raja, *physica status solidi A*, **vol. 206** (issue 7), 1525 (2009).
- [Kum10] Y.B. K. Kumar, P. U. Bhaskar, G. S. Babu, V. S. Raja, *physica status solidi A*, **vol. 207** (issue 1), 149 (2010).
- [Li14] Y. Li, T. Yuan, L. Jiang, Z. Su, F. Liu, *Journal of Alloys and Compounds*, **vol. 610**, 331 (2014).
- [Li18] X. Li, Z. Hou, S. Gao, Y. Zeng, J. Ao, Z. Zhou, B. Da, W. Liu, Y. Sun, Y. Zhang, *Solar RRL*, **vol. 2**, 1800198 (2018).
- [Lie18] S. Liea, J. M. R. Tana, W. Lia, S. W. Leowa, Y. F. Taya, D. M. Bishopb, O. Gunawanb, L. H. Wonga, *Journal of Materials Chemistry A*, **vol. 6**, 1540 (2018).
- [Lin05] D. Lincot, *Thin Solid Films*, **vol. 487**, 40 (2005).
- [Liu-11] F.Liu, K. Zhang, Y. Lai, J. Li, Z. Zhang, Y. Liu, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **vol. 14**, H379-H381 (2011).

- [Lon14] B. Long, S. Cheng, Y. Lai, H. Zhou, J. Yu, and Q. Zheng, *Thin Solid Films*, **vol. 573**, 117 (2014).
- [Lon15] L. Nie, S. Liu, Y. Chai, R. Yuan, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **vol. 112**, 363 (2015).
- [Lon19] L. Nie, J. Yang, D. Yang, S. Liu, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **vol. 30**, 3760 (2019).
- [Mae11] T. Maeda, S. Nakamura, T. Wada, *Japanese Journal of Applied Physics*, **vol. 50**, 04DP07 (2011).
- [Mar17] S. Marchionna, A. Le Donne, M. Merlini, S. Binetti, M. Acciarri, F. Cernuschi, *Journal of Alloys and Compounds*, **vol. 693**, 95 (2017).
- [Mat00] H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui, and T. Takizawa, *Journal of Crystal Growth*, **vol. 208**, 416 (2000).
- [Mat05] H. Matsushita, T. Ichikawa, A. Katsui, *Journal of Materials Science*, **vol. 40**, 2003 (2005).
- [Men15] L. Meng, Y. Li, B. Yao, Z. H. Ding, G. Yang, R.J. Liu, R. Deng, L. Liu, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **vol. 48**, 445105 (2015).
- [Moc51] J.M. Mochel, US Patent 2, 564, 707 (1951).
- [Moh12] 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, *Journal of Alloys and Compounds*, **vol. 544**, 145 (2012).
- [Mor07] K. Moriya, K. Tanaka and H. Uchiki, *Japanese Journal of Applied Physics*, **vol. 46**, 5780 (2007).
- [Nag10] A. Nagoya, R. Asahi, R. Wahl, G. Kresse, *Physical Review B*, **vol. 81**, 113202 (2010).
- [Nak96] N. Nakayama, K. Ito, *Applied Surface Science*, **vol. 92**, 171 (1996).
- [Ngu15] T. H. Nguyen, W. Septina, S. Fujikawa, F. Jiang, T. Harada, S. Ikeda, *RSC Advances*, **vol. 5**, 77565 (2015).
- [Nit67] R. Nitsche, D. F. Sargent, P. Wild, *Journal of Crystal Growth*, **vol. 1**, 52 (1967).
- [Pai09] J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, G. Kresse, *PHYSICAL REVIEW B*, **vol. 79**, 115126 (2009).
- [Per10] C. Persson, *Journal of Applied Physics*, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, **vol. 107**, 053710 (2010).
- [Pil15] M. Pilvet, M. K. Kuusik, M. Grossberg, T. Raadik, V. Mikli, R. Traksmaa, J. Raudoja, K. Timmo, J. Krustok, *Journal of Alloys and Compounds*, **vol. 723**, 820 (2017).
- [Pis98] L.V. Piskach, O.V. Parasyuk, I.D. Olekseyuk, *Journal of Alloys and Compounds*, **vol. 279**, 142 (1998).

- [Pra11]** T. Prabhakar, J. Nagaraju, "Device parameters of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cell", Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) 37th IEEE (46-51) (2011).
- [Pra16]** R. R. Prabhakar, S. Zhenghua, Z. Xin, T. Baikie, L. S. Woei, S. Shukla, S. K. Batabyal, O. Gunawan, L. H. Wong, Solar Energy Materials & Solar Cells, **vol. 157**, 867(2016).
- [Pri99]** L. S. Price, I.P. Parkin, A. M. E. Hardy, R. J. H. Clark, Chemistry of Materials, **vol. 11** (issue 7), 1792 (1999).
- [Que17]** M. Quennet, A. Ritscher, M. Lerch, Journal of Solid State Chemistry, **vol. 250**, 140 (2017).
- [Raj14]** V.G. Rajeshmona, M.R. Rajesh Menonb, C. S. Karthab, K.P. Vijayakumarb, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **vol. 110**, 448 (2014).
- [Rep12]** I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W.-C. Hsu, A. Goodrich, R. Noufi, Solar Energy Materials and Solar Cells, **vol. 101**, 154 (2012).
- [Rud19]** K. Rudisch, W. F. E. García, J. M. O. Guillén, C. M. Araujo, C. P. Björkman, J.J.S. Scragg, Physica Status Solidi B, **vol. 256** (issue 7), 1800743 (2019).
- [Sag16]** A. Sagna, « Etude et élaboration par Close-Spaced Vapor Transport (CSV), d'absorbants Cu₂ZnSnS₄ en couches minces polycristallines destinées à la réalisation de photopiles à faible coût », thèse de doctorat, université de Perpignan (2016).
- [Sar11]** P. K. Sarswat, M. L. Free, physica status solidi A, **vol. 208** (issue 12), 2864 (2011).
- [Sch07]** S. Schorr, H. J. Hoebler, and M. Tovar, European Journal of Mineralogy, **vol. 19** (issue 1), 65 (2007).
- [Sch09]** R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, T. Voß, J. Schulze, A. Kirbs, A. Ennaoui, M. L. Steiner, A. Weber, I. Kötschau, H. W. Schock, Thin Solid Films, **vol. 517**, 2465 (2009).
- [Sch11]** S. Schorr, Solar Energy Materials and Solar Cells, **vol. 95**, 1482 (2011).
- [Sch74]** W. Schäfer, R. Nitsche, MRS Bulletin, **vol. 9**, 645 (1974).
- [Scr08]** J. J. Scragg, P. J. Dale, L. M. Peter, G. Zoppi, I. Forbes, physica status solidi B, **vol. 245**, 1772 (2008).
- [Scr09]** J. J. Scragg, P. J. Dale, L. M. Peter, Thin Solid Films, **vol. 517** (issue 7), 2481 (2009).

- [Scr10] J. J. Scragg, “Studies of Cu₂ZnSnS₄ films prepared by sulfurisation of electrodeposited precursors”, thèse de Doctorat, université de Bath (2010).
- [Scr14] J. J. S. Scragg, L. Choubrac, A. Lafond, T. Ericson, and C. P. Bjorkman, Applied Physics letters, **vol. 104**, 041911 (2014).
- [Seo03] J. Se. Seola, S. Y. Leea, J. C. Leea, H. D. Namb, K. H. Kima, Solar Energy Materials & Solar Cells, **vol. 75**, 155 (2003).
- [Sev11] T. Gurel, C. Sevik, T. Cagin, PHYSICAL REVIEW B, **vol. 84**, 205201 (2011).
- [Shi14] T. Shibuya, Y. Goto, Y. Kamihara, M. Matoba, K. Yasuoka, L. A. Burton, A. Walsh, Applied Physics, **vol. 104**, 021912 (2014).
- [Shi13] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey, and S. Guha, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **vol. 21** (issue 1), 72 (2013).
- [Shi13] B. Shin, O. Gunawan, Y.Z. Nestor, A. Bojarczuk, S. J. Chey, S. Guha, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **vol. 21**, 72 (2013).
- [Sie12] S. Siebentritt and S. Schorr, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, **vol. 20** (issue 5), 512 (2012).
- [Son14] X. Song, X. Ji, M. Li, X. Luo and H. Zhang, international Journal of Photoenergy, Article ID 613173, 11pages (2014).
- [Su15] Z. Su , J. M. R. Tan , X. Li , X. Zeng , S. K. Batabyal, L. H. Wong, Advanced Energy Materials, **vol. 5**, 1500682 (2015).
- [Su14] Z. Su, K. Sun, Z. Han, H. Cui, F. Liu, Y. Lai, Journal of Materials Chemistry A, **vol. 2**, 500 (2014).
- [Tan07] K. Tanaka, N. Moritake, H. Uchiki, Solar Energy Materials and Solar Cells, **vol. 91**, 1199 (2007).
- [Tan10] T. Tanaka, A. Yoshida , D. Saiki, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, T. Yamaguchi, Thin Solid Films, **vol. 518**, 29 (2010).
- [Tan11] K. Tanaka, Y. Fukui, N. Moritake, H. Uchiki, Solar Energy Materials & Solar Cells, **vol. 95**, 838 (2011).
- [Tan13] D. Tang, Q. Wang, F. Liu, L. Zhao, Z. Han, K. Sun, Y. Lai, J. Li, and Y. Liu, Surface and Coatings Technology, **vol. 232**, 53 (2013).
- [Tan14] K. Tanaka, T. Shinji, and H. Uchiki, Solar Energy Materials and Solar Cells, **vol. 126**, 143 (2014).
- [Tan14] K. Tanaka, M. Kato, H. Uchiki, Journal of Alloys and Compounds, **vol. 616**, 492 (2014).

- [**Tao16**] J. Tao, J. Liu, L. Chen, H. Cao, X. Meng, Y. Zhang, C. Zhang, L. Sun, P. Yanga, J. Chu, *Green Chemistry*, **vol. 18**, 550 (2016).
- [**Tei14**] J. P. Teixeira, R. A. Sousa, M. G. Sousa, A. F. da Cunha, P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, J. C. González, and J. P. Leitão, *Applied Physics Letters*, **vol. 105** (issue 16), 163901 (2014).
- [**Thi14**] S. Thiruvankadam, D. Jovina, A. L. Rajesh, *Solar Energy*, **vol. 106**, 166 (2014).
- [**Tim19**] K. Timmo, M. Altosaar, M. Pilvet, V. Mikli, M. Grossberg, M. Danilson, T. Raadik, R. Josepson, J. Krustokb, M. K. Kuusik, *Journal of Materials Chemistry A*, **vol. 7**, 24281 (2019).
- [**Tod10**] T. K. Todorov, K. B. Reuter, D. B. Mitzi, *Advanced Materials*, **vol. 22** (issue 20), E156 (2010).
- [**Tom20**] A. Tombak, T. Kilicoglu, Y. S. Ocak, *Renewable Energy*, **vol. 146**, 1465 (2020).
- [**Val14**] M. Valdés, G. Santoro, M. Vázquez, *Journal of Alloys and Compounds*, **vol. 585**, 776 (2014).
- [**Vas13**] S. P. Vasekar and T. P. Dhakal, *Thin film solar cells using Earth abundant materials*, chap.6, 145 (2013).
- [**Vig13**] O. V. Galán, M. E. Rodríguez, M. Courel, X. Fontané, D. Sylla, V. I. Roca, A. Fairbrother, E. Saucedo, A. P. Rodríguez, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 117, 246 (2013).
- [**Wag83**] R. Wagner and H. D. Wiemhöfer, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **vol. 44** (issue 8), 801 (1983).
- [**Wan13**] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, D. B. Mitzi, *Advanced Energy Materials*, **vol. 4** (issue 7), 1301465 (2013).
- [**Wan15**] J. Wang, P. Zhang, X. Song, L. Gao, *RSC Advances*, vol. 5, 1220 (2015).
- [**Web09**] A. Weber, R. Mainz, T. Unold, S. Schorr and H. W. Schock, *Physica Status Solidi C*, **vol. 6** (issue 5), 1245 (2009).
- [**Wu07**] C. Wu, Z. Hu, C. Wang, H. Sheng, J. Yang, and Y. Xie, *Applied Physics Letters*, **vol. 91** (issue 14), 143104 (2007).
- [**Xia13**] Z.Y. Xiao, Y. F. Li, B. Yao, R. Deng, Z. H. Ding, T. Wu, G. Yang, C. R. Li, Z. Y. Dong, L. Liu, L. G. Zhang, H. F. Zhao, *Journal of Applied Physics*, **vol. 114**, 183506 (2013).
- [**Yu17**] J. Yu, H. Deng, J. Tao, L. Chen, H. Cao, L. Sun, P. Yang, J. Chu, *Materials Letters*, **vol. 191**, 186 (2017).

- [Yu18] J. Yu, H. Deng, L. Chen, J. Tao, Q. Zhang, B. Guo, L. Sun, P. Yang, X. Zheng, J. Chu, Materials Chemistry and Physics, **vol. 211**, 382 (2018).
- [Yua15] Z. K. Yuan, S. Chen, H. Xiang, X. G. Gong, A. Walsh , J. S. Park , I. Repins, S. H. Wei, Advanced Functional Materials, **vol. 25**, 6733 (2015).
- [Zha09] J. Zhang, L. Shao, Science in China Series E-Technological Sciences, **vol. 52** (issue 1), 269 (2009).
- [Zha15] W. Zhao, G. Wang, Q. Tian, L. Huang, S. Gao, D. Pan, Solar Energy Materials & Solar Cells, **vol. 133**, 15 (2015).

CHAPITRE III
Techniques expérimentales

Ce chapitre décrit l'élaboration des échantillons et les techniques expérimentales utilisées pour les caractériser.

III.1. Elaboration des échantillons

Afin d'étudier l'effet de la substitution du zinc par du manganèse et/ou du cadmium sur les propriétés structurales, optiques et électriques dans les couches minces CZTS, deux séries d'échantillons ont été élaborées. Dans la première, on a substitué du zinc par du manganèse en proportions bien définies pour obtenir des couches minces de $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ avec $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ et 1 , où x présente le rapport $[\text{Mn}/\text{Zn}+\text{Mn}]$. Dans la deuxième, on a substitué du zinc par du cadmium pour obtenir des couches minces de $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ avec $x = [\text{Cd}/\text{Zn}+\text{Cd}] = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 . La préparation propre à chaque série d'échantillons est détaillée dans les paragraphes qui suivent.

III.1.1. Première série d'échantillons : Le $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$

III.1.1.1 Montage du dépôt utilisé

Pour déposer les couches minces $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$, nous avons utilisé un équipement de type spray pyrolyse pneumatique, réalisé au Laboratoire de Recherche Physico-Chimie des Surfaces et Interfaces (LRPCSI) de l'université de Skikda, constitué des éléments suivants :

1. **L'atomiseur** : Un nébuliseur médical qui a la capacité de transformer la solution des précurseurs en un nuage de fines gouttelettes de tailles de $3 \mu\text{m}$ avec un débit de 0.5 ml/min .
2. **La plaque chauffante** : Une résistance à fil de tungstène sur laquelle on place une plaque métallique (aluminium). La résistance utilisée a la capacité de chauffer la plaque métallique jusqu'à une température d'environ $500 \text{ }^\circ\text{C}$.
3. **Le régulateur de la température** : C'est un composant électronique associé à un thermocouple relié à la plaque chauffante. Le régulateur coupe le courant d'alimentation électrique de la résistance à chaque fois que la valeur programmée soit atteinte, évitant ainsi de surchauffer les substrats.

III.1.1.2. Préparation des solutions

Dans ce travail, nous avons utilisé le chlorure de cuivre ($\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$), l'acétate de zinc ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}, 2\text{H}_2\text{O}$), le chlorure de manganèse ($\text{MnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$), le chlorure d'étain ($\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$) et la thiourée ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) comme sources (précurseurs) d'éléments chimiques de Cu, Zn, Mn, Sn et S respectivement. Ces précurseurs, de pureté 99,99% commercialisés par la firme Sigma Aldrich, sont dissous dans de l'eau distillée.

Pour préparer la solution des échantillons CZTS ($x = 0$), nous avons dissous dans 50 ml d'eau distillée : 2×10^{-3} mole de $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, 1×10^{-3} mole de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}, 2\text{H}_2\text{O}$, 1×10^{-3} mole de $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ et 12×10^{-3} mole de thiourée ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$). De même façon, pour préparer la solution des échantillons CMTS ($x = 1$), la même quantité (1×10^{-3} mol) de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}, 2\text{H}_2\text{O}$ a été remplacée par $(\text{MnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O})$. Pour préparer les solutions de $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ ($0 < x < 1$), les rapports molaires $x = \text{Mn} / (\text{Zn} + \text{Mn})$ dans la solution ont été ajustés en fonction de la valeur x souhaitée ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ et 0.8). Les solutions sont agitées à une température ambiante durant 15 minutes. Pour faciliter et accélérer la dissolution des précurseurs dans l'eau distillée, quelques gouttes d'acide fluorhydrique (HF) sont rajoutées. Les concentrations des précurseurs utilisées dans chaque solution sont présentées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Molarités des précurseurs utilisés pour le dépôt de couches minces $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$

$X = [\text{Mn}]/([\text{Mn}]+[\text{Zn}]$	Précurseurs utilisés	Concentration (mol/l)
0.0	$\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	2×10^{-3}
	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}, 2\text{H}_2\text{O}$	1×10^{-3}
	$\text{MnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	0.0
	$\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	1×10^{-3}
	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	12×10^{-3}
0.2	$\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	2×10^{-3}
	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}, 2\text{H}_2\text{O}$	0.8×10^{-3}
	$\text{MnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	0.2×10^{-3}
	$\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	1×10^{-3}
	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	12×10^{-3}

0.4	CuCl ₂ , 2H ₂ O	2×10^{-3}
	(CH ₃ COO) ₂ Zn.2H ₂ O	0.6×10^{-3}
	MnCl ₂ .4H ₂ O	0.4×10^{-3}
	SnCl ₂ , 2H ₂ O	1×10^{-3}
	CS (NH ₂) ₂	12×10^{-3}
0.6	CuCl ₂ , 2H ₂ O	2×10^{-3}
	(CH ₃ COO) ₂ Zn.2H ₂ O	0.4×10^{-3}
	MnCl ₂ .4H ₂ O	0.6×10^{-3}
	SnCl ₂ , 2H ₂ O	1×10^{-3}
	CS (NH ₂) ₂	12×10^{-3}
0.8	CuCl ₂ , 2H ₂ O	2×10^{-3}
	(CH ₃ COO) ₂ Zn.2H ₂ O	0.2×10^{-3}
	MnCl ₂ .4H ₂ O	0.8×10^{-3}
	SnCl ₂ , 2H ₂ O	1×10^{-3}
	CS (NH ₂) ₂	12×10^{-3}
1.0	CuCl ₂ , 2H ₂ O	2×10^{-3}
	(CH ₃ COO) ₂ Zn.2H ₂ O	1×10^{-3}
	MnCl ₂ .4H ₂ O	0.0
	SnCl ₂ , 2H ₂ O	1×10^{-3}
	CS (NH ₂) ₂	12×10^{-3}

III.1.1.3. Le substrat

Les substrats utilisés pour le dépôt des couches minces Cu₂(Zn_{1-x}Mn_x)SnS₄ sont des lames de verre (SLG) découpées, à l'aide d'un stylo à pointe en diamant, sous forme de rectangles de dimensions (4 × 2.5 cm) et de 1 mm environ d'épaisseur. En plus du critère économique, ce choix de substrat en verre est motivé par deux autres raisons :

- Il permet d'effectuer une bonne caractérisation optique des films qui s'adaptent bien pour leur transparence.

- Après le dépôt, l'échantillon (substrat + couche) va subir un refroidissement de la température de dépôt jusqu'à la température ambiante, ce qui peut causer des tensions entre les deux matériaux constituant l'échantillon. Dans notre cas, le problème ne se pose pas car les coefficients de dilatation sont très proches, d'où une minimisation des contraintes sur l'interface.

Pour obtenir des dépôts de bonne qualité, quel que soit le procédé, il est nécessaire d'avoir des substrats dont la surface est soigneusement nettoyée afin d'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. Les substrats sont soumis successivement aux produits de nettoyage comme suit :

- Rinçage pendant 10 mn dans un bain d'acétone activé aux ultrasons pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Séchage des substrats l'aide d'un séchoir.

III.1.1.4. Le dépôt

Le dépôt vient juste après la préparation des substrats. Chaque solution contenant les différents précurseurs mentionnés est pulvérisée sur les substrats de verre (SLG) en utilisant un nébuliseur commercial avec un débit de 0.5 ml / mn. La température du substrat et la durée de pulvérisation sont fixées respectivement à 350 °C et 60 mn. A la fin du dépôt, on laisse les substrats se refroidir au-dessus de la plaque chauffante jusqu'à la température ambiante avant de les récupérer.

III.1.2. Deuxième série d'échantillons : le $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$

III.1.2.1. Appareillage utilisé et conditions expérimentales

La série des couches minces $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ a été réalisée au laboratoire des couches minces et interfaces de l'université de Constantine par la technique spray pyrolyse ultrasonique en utilisant l'appareillage (HOLMARC) (Fig. III.1). Les substrats utilisés sont des lames de verre (SLG) de dimension (4 × 2.5 cm). Après le nettoyage des substrats, on place le porte substrat au-dessus de la plaque chauffante de l'appareillage, qui est par la suite chauffé progressivement à partir de la température ambiante jusqu'à la température de dépôt choisie. Lorsque le chauffage est réalisé, on fixe le débit de la solution, l'amplitude du signal

ultrason et la distance entre l'atomiseur et le substrat. Le substrat pour le dépôt de cette série est chauffé à 350 °C. Le débit du spray, le temps de dépôt et la distance entre l'atomiseur et le substrat sont fixés à 10 ml/h, 30 mn et 10 cm respectivement.



Figure III.1 : Dispositif de dépôt par spray ultrasonique utilisé (Université Mentouri-Constantine).

III.1.2.2. Préparation des solutions

Nous avons utilisé le chlorure de cuivre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), l'acétate de zinc ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), le chlorure de cadmium ($\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) le chlorure d'étain ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et la thiourée ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) comme sources d'éléments chimiques de Cu, Zn, Cd, Sn et S respectivement. Pour préparer la solution des échantillons CZTS ($x = 0$), nous avons dissous dans 50 ml d'eau distillée: 2×10^{-3} mole de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1×10^{-3} mole de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1×10^{-3} mole de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et 12×10^{-3} mole de thiourée ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$). De la même façon, pour préparer la solution des échantillons CCTS ($x = 1$), la même quantité

(1×10^{-3} mol) de $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été remplacée par du $(\text{CdCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O})$. Pour les solutions de $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ ($0 < x < 1$), les rapports molaires $x = \text{Cd} / (\text{Zn} + \text{Mn})$ dans la solution ont été ajustés en fonction de la valeur x telle que $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Quelques gouttes d'acide fluorhydrique (HF) ont été ajoutées aux solutions pour faciliter la dissolution des précurseurs dans l'eau distillée. La molarité de chaque précurseur dans chaque solution est reportée dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Molarités des précurseurs utilisés pour le dépôt des couches minces $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$.

X = [Mn]/([Mn] + [Zn])	Précurseurs utilisés	Concentration (mol/l)
0.0	$\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	2×10^{-3}
	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1×10^{-3}
	$\text{CdCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.0
	$\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	1×10^{-3}
	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	12×10^{-3}
0.25	$\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	2×10^{-3}
	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.75×10^{-3}
	$\text{CdCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.25×10^{-3}
	$\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	1×10^{-3}
	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	12×10^{-3}
0.50	$\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	2×10^{-3}
	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.5×10^{-3}
	$\text{CdCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.5×10^{-3}
	$\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	1×10^{-3}
	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	12×10^{-3}
0.75	$\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	2×10^{-3}
	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.25×10^{-3}
	$\text{CdCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.75×10^{-3}
	$\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	1×10^{-3}
	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	12×10^{-3}

1.0	CuCl ₂ , 2H ₂ O	2×10^{-3}
	(CH ₃ COO) ₂ Zn.2H ₂ O	0.0
	CdCl ₂ .4H ₂ O	1×10^{-3}
	SnCl ₂ , 2H ₂ O	1×10^{-3}
	CS (NH ₂) ₂	12×10^{-3}

III.2. Techniques de caractérisation

III.2.1. Caractérisation structurale

La DRX (Diffraction des Rayons X) est une technique non destructive largement utilisée pour déterminer la structure cristalline des matériaux. Le principe de cette technique consiste à bombarder un échantillon sous forme de poudre ou de couche mince avec un faisceau monochromatique de rayons X sous un certain angle θ par rapport au plan de la surface de l'échantillon (Fig. III.2). Si l'échantillon présente une régularité dans l'arrangement des atomes (état cristallin), les rayons X incidents se réfléchissent sur les plans atomiques successifs séparés par une distance « d » de l'échantillon. L'observation d'une intensité des RX diffractés dans une direction exige une interférence constructive entre rayons successifs (les ondes associées aux rayons diffractés sont en phase), et ceci arrive lorsque la condition de Bragg est vérifiée [Aba99]. À savoir :

$$2d_{(h,k,l)} \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

Où :

$d_{(h,k,l)}$: distance entre les plans réticulaires séparant les plans de même famille (hkl).

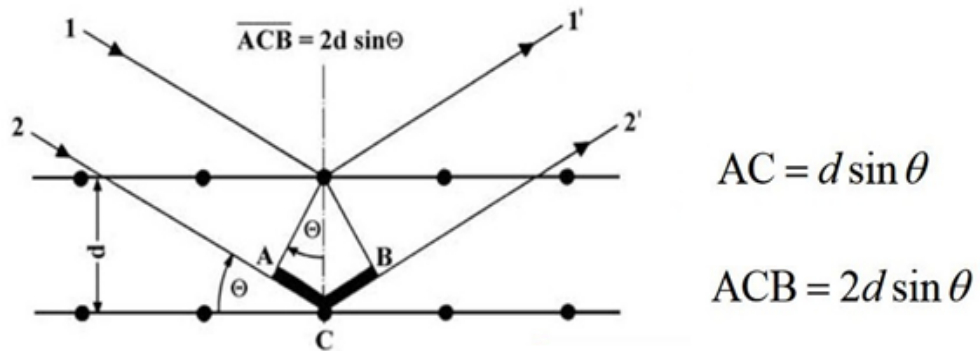
λ : longueur d'onde de RX incident (le plus souvent $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ correspondant à la raie K $_{\alpha}$ du cuivre).

n : l'ordre de réflexion dans la famille des plans parallèles (hkl).

θ : l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon.

Faisceau incident

Faisceau diffracté



$$\text{Loi de Bragg : } n\lambda = ACB = 2d \sin \theta$$

Figure III.2 : Principe de diffraction des RX selon la loi de Bragg.

A travers cette loi, on constate que chaque famille de plans de distance interréticulaire d (h,k,l) est à l'origine de la diffraction d'un faisceau sous un seul et unique angle d'incidence. L'intensité de rayonnement diffracté et la position angulaire pour laquelle un plan (hkl) vérifie la loi de Bragg sont révélées par un compteur Geiger relié à un ordinateur, donnant un diffractogramme qui représente l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire (2θ). Les pics de diffraction des différents plans sont par la suite repérés par leurs indices de Miller (hkl) et on peut alors établir la structure cristalline des couches réalisées.

L'appareillage utilisé pour caractériser nos échantillons est un diffractomètre de type Philips X' Pert (Fig. III.3) en configuration ($\theta - 2\theta$) appartenant au laboratoire de magnétisme et spectroscopie des Solides (LM2S) de l'université BADJI MOKHTAR - Annaba. Les RX sont produits à partir d'une source de radiation K_{α} d'une anticathode de cuivre ayant une longueur d'onde de 1.5406 \AA , avec une tension d'accélération de 45 kV et un courant de 40 mA. Le pas de la résolution choisi est de 0.013° , les valeurs d'acquisition 2θ sont comprises entre 10° et 80° . L'analyse des spectres de diffraction a été effectuée en utilisant le logiciel High Score. A chaque fois qu'un angle vérifie la loi de Bragg, le compteur enregistre une augmentation de l'intensité réfléchi. A la fin de la collection des rayons diffractés à chaque angle, un spectre de diffraction est obtenu sur lequel figurent des pics caractéristiques de la structure étudiée. Pour l'identification des phases existantes dans l'échantillon, le spectre de

diffraction obtenu est comparé à des spectres de références des phases attendues tirées des fichiers JCPD. Le spectre de diffraction permet également d'obtenir des informations sur :

1. La taille des cristallites

La taille des cristallites D est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [Goo74, Lam81]:

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où λ est la longueur d'onde des RX utilisés, β la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction (voir Fig. III.4) et θ la position du pic de diffraction considéré. Les distances sont exprimées en [\AA] et les angles en radian.

2. Paramètre de maille

Pour le système tétragonal ($a = b \neq c$), dans lequel se cristallise le CZTS, le CCTS et le CMTS, les paramètres de maille a et c sont reliés à la distance d_{hkl} pour une famille de plans (hkl) donnée, par la relation [Ibr15] suivante :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \left(d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \right)$$



Figure III.3 : Photographie du DRX Philips X'pert (Université Badji Mokhtar-Annaba)

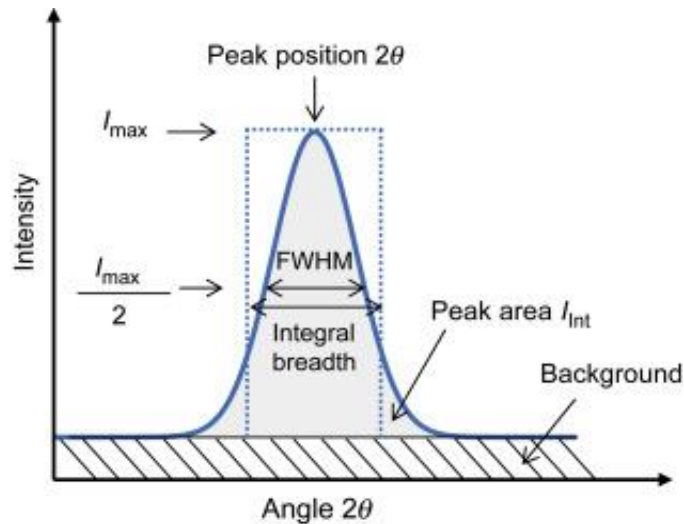


Figure III.4 : Illustration de la largeur à mi-hauteur (FWHM) d'un pic de DRX.

III.2.2. Analyse de la morphologie de la surface et la composition chimique de films

III.2.2.1 Microscopie électronique à balayage

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais est une technique qui permet de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon (révélant des détails d'une taille de 1 à 5 nm). La microscopie électronique à balayage est basée sur les effets de l'interactions des électrons accélérés avec la matière à analyser. Le microscope est composé d'un canon qui produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène chauffé par un courant. Ce faisceau est accéléré par une haute tension (jusqu'à 30 kV) créée entre le filament et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon à analyser par une série de lentilles électromagnétiques en une sonde de moins de 4 nm. En réponse, l'échantillon réémet certaines particules dites électrons secondaires qui sont les électrons éjectés du nuage électronique (couches K et L) des atomes de l'échantillon suite aux collisions avec les électrons incidents émis par le canon. Un détecteur d'électrons transcrit le flux d'électrons secondaires en une luminosité sur un écran de type télévision. En balayant la surface, on relève les variations de contraste qui donnent une image de la surface avec un effet de relief. La couleur (noir et blanc) sur la micrographie obtenue est une reconstruction par un système électronique et n'a rien à voir avec la couleur de l'objet. Dans notre étude, la morphologie des couches minces a été observée avec un MEB de type ZEISS SUPRA 40 (Fig. III.5).

III.2.2.2 Spectrométrie à Dispersion d'Energie

Le microscope électronique à balayage est couplé à un microanalyseur X à Dispersion en Energie (EDX ou EDS) qui permet d'effectuer une analyse qualitative et quantitative telles que la concentration des éléments présents dans le dépôt et la composition chimique des échantillons. Le principe de fonctionnement est le suivant : Lors du bombardement de l'échantillon-cible par le faisceau d'électrons primaires, ces derniers éjectent un électron des couches profondes des atomes de l'échantillon. Un électron des couches supérieures vient remplir cette lacune et perd donc de l'énergie. La désexcitation se produit avec émission de RX. L'énergie de ces RX est caractéristique des atomes qui les ont émis. Les données sont ensuite traitées par ordinateur à l'aide d'un programme permettant d'identifier les éléments qui composent l'échantillon à partir des énergies des raies caractéristiques et calculer les concentrations de ces éléments dans la couche à partir des intensités des pics. Il est possible d'obtenir une cartographie d'un élément dans une couche superficielle d'environ 1 μm d'épaisseur. Dans notre cas, nous avons utilisé l'EDX couplé au MEB Zeiss Supra 40 de l'Ecole Polytechnique de Turin (Italie).



Figure III.5: Vue du MEB couplé à un EDX utilisé pour l'analyse de nos échantillons (Ecole Polytechnique de Turin).

III.2.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse largement utilisée dans le domaine de la caractérisation structurale et fonctionnelle des matériaux moléculaires. Elle repose sur les propriétés vibrationnelles des molécules ou des atomes dans la matière. Elle est basée sur la diffusion inélastique des photons. Le rayonnement émis par des molécules bombardées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes. Ce changement de fréquence est appelé effet Raman.

L'effet Raman résulte de l'interaction des modes vibrationnels et/ou rotationnels des atomes ou molécules avec une radiation électromagnétique. Le matériau analysé, excité par une source lumineuse monochromatique de type laser, réémet une radiation qui est collectée puis analysée à travers un monochromateur. Le fait que la diffusion soit inélastique implique qu'il y a un échange d'énergie entre le photon incident et la molécule via l'excitation vibrationnelle et/ou rotationnels. Ainsi, la lumière diffusée n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente. On distingue deux cas :

1. **Décalage Stokes** : des photons dans un nombre très limité de cas peuvent être diffusés avec une fréquence inférieure à celle des photons incidents avec l'excitation vibrationnelle de la molécule. Alors, Il y a un gain d'énergie pour la molécule et donc perte d'énergie pour les photons incidents. Le nom Stokes rappelle le physicien George Stokes qui, en 1852, a démontré que la fluorescence implique un décalage vers le rouge.
2. **Décalage anti-Stokes** : les photons sont diffusés avec une fréquence supérieure à celle des photons incidents avec la désexcitation vibrationnelle de la molécule, ou bien la molécule cède de l'énergie aux photons incidents.

S'il n'y a pas d'échange d'énergie entre la molécule et le photon incident, alors la diffusion est élastique et la longueur d'onde du photon diffusé n'est pas décalée. On parle alors de diffusion Rayleigh, qui est le cas majoritairement observé. La variation d'énergie observée sur le photon renseigne sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule, qui sont caractéristiques du matériau concerné. Dans notre étude, l'appareil utilisé est un RENISHAW inVia Raman Microscope (Fig. III.6) avec une puissance laser de 1 mW. La longueur d'onde utilisée pour l'excitation d'échantillons est de 520 nm.



Figure III.6 : Photo du spectromètre Raman utilisé (Ecole Polytechnique de Turin).

III.2.4. Mesure des épaisseurs par profilométrie mécanique

Les diverses propriétés physiques d'une couche mince sont fortement dépendantes de l'épaisseur, il importera donc de connaître celle-ci avec la plus grande précision possible. Dans notre travail, nous avons utilisé un profilomètre mécanique de type KLA TENCOR D-500 dont le principe de fonctionnement est le suivant :

Un stylet à pointe diamantée balaie la surface de l'échantillon (Fig. III.7). Les irrégularités de la surface du dépôt analysé 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, permettant 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 qu'il a parcourue sur l'échantillon. L'épaisseur affichée est la différence entre la hauteur moyenne de la marche sur la partie de dépôt et la hauteur moyenne de la marche sur la partie vierge (Fig. III.8).

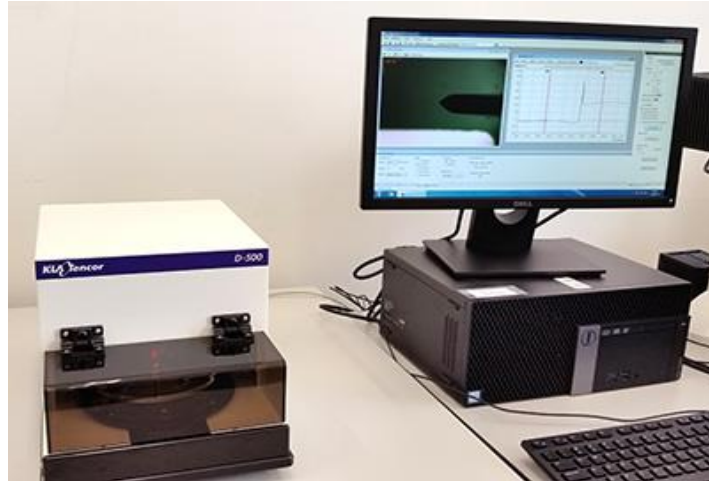


Figure III.7: Photographie du profilomètre KLA TENCOR D-500 utilisé (Université de Sétif).

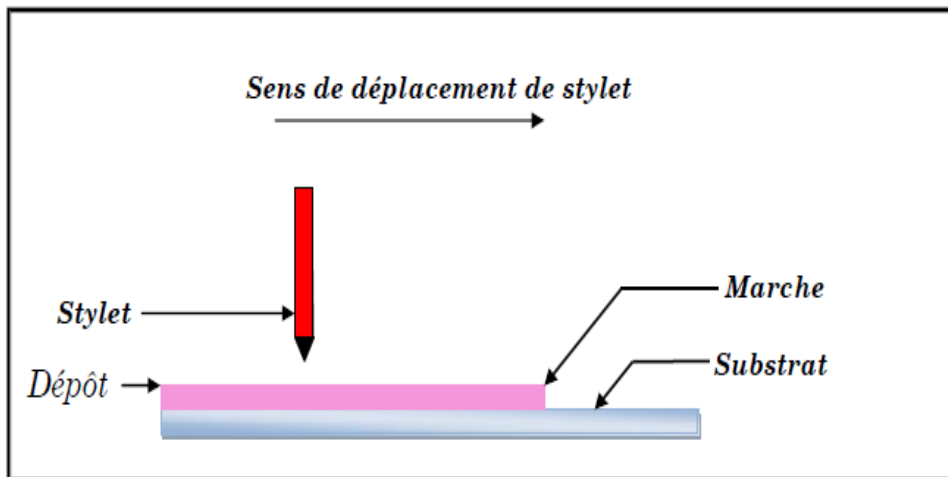


Figure III.8: Principe de mesure de l'épaisseur avec un profilomètre mécanique.

III.2.5. Spectroscopie UV-Visible

III.2.5.1. Mesure de la transmittance

La transmittance optique est le rapport entre l'intensité du rayonnement transmis à l'intensité incidente [Jur95] et s'exprime couramment en pourcentage. En notant I_0 l'intensité incidente et I l'intensité transmise, alors la transmittance vaut :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

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, et pour déterminer la

transmittance de nos échantillons, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur UV-Visible de type UV-1700 Shimadzu à double faisceau (Fig. III.9), l'un pour la référence (le verre) et l'autre pour l'échantillon, dont la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde $\lambda = 200$ à 1100 nm, par laquelle nous avons tracé des courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde. Les spectres sont traités par le logiciel UV-probe. En exploitant ces courbes de la transmittance, on peut déterminer les caractéristiques optiques des couches minces étudiées, à savoir le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption et la largeur de la bande interdite.

Il est important de noter qu'avant de faire les mesures de transmittance, une ligne de base est construite avec un substrat identique à celle utilisé dans le dépôt des couches minces pour mesurer le rapport entre les signaux passant par la référence et ceux passant par la partie où devra être placé l'échantillon pendant les mesures. Il faut noter aussi lors des mesures de transmission, l'échantillon est placé de façon à ce que la lumière passe tout d'abord par le dépôt ensuite le substrat.



Figure III.9: Spectrophotomètre UV-Visible UV-1700 Shimadzu (LRPCSI-Université de Skikda).

III.2.5.2. Détermination du coefficient d'absorption

A partir du spectre de transmittance d'une couche, on peut calculer le coefficient d'absorption α en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer appelée souvent loi de Beer [Char72]:

$$T = e^{-\alpha d}$$

Où T est la transmittance, d l'épaisseur du film et α le coefficient d'absorption. Si on exprime la transmittance T , en (%), le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{d(\text{cm})} \ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right)$$

Cette relation approximative est établie, en négligeant la réflexion à toutes les interfaces; air/couche, air/substrat et couche/substrat [Char92]. Connaissant l'épaisseur de la couche d , il est donc possible de déterminer le coefficient d'absorption pour chaque valeur de la transmittance qui correspond à une énergie.

III.2.5.3. Détermination du gap optique

Dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct, tel le CZTS, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon la loi de Tauc [Tau66, Nar97] :

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

Où A est une constante et E_g le gap optique. La représentation graphique de $(\alpha h\nu)$ en fonction de l'énergie $h\nu$ présente une partie linéaire dont l'intersection avec l'axe des énergies donne le gap optique E_g (Fig. III.10).

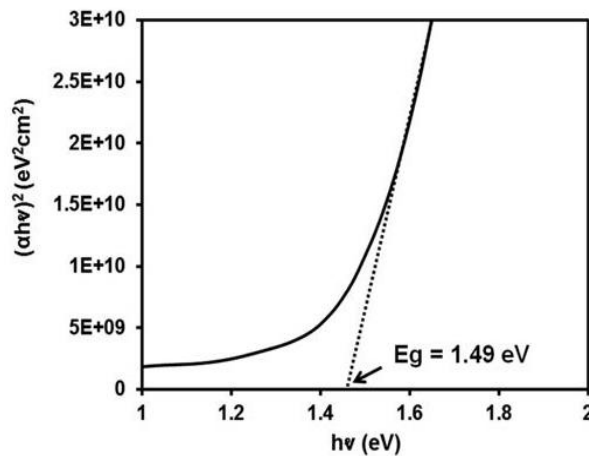


Figure III.10 : Détermination du gap optique par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de CZTS.

III.2.6. Mesure de la résistivité électrique

Les mesures de la résistivité de nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un appareil équipé de quatre pointes alignées et équidistantes de type Jandel 8^{ème} model (Fig. III.11). Les mesures sont rapides et simples. Une sonde composée de 4 contacts métalliques appliqués sur la surface de l'échantillon, de préférence au centre de l'échantillon pour éviter l'effet de bords. Le principe consiste alors à appliquer un courant I entre deux contacts successifs (1 et

2) et mesurer la tension V entre les deux autres contacts (3 et 4) (Fig. III.12). Ce qui permet de déduire la valeur de la résistance :

$$R_C = V/I$$

Les contacts étant disposés de façon symétrique, la valeur de la résistivité de la couche selon Van der Pauw [Van58] est donnée par :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R_C$$

Où d est l'épaisseur du film. $(\pi/\ln 2)$ est un facteur qui dépend de la géométrie de la couche.



Figure III.11 : L'appareillage de mesure électrique (Jandel 8^{ème} model) utilisé (LRPCSI- université de Skikda).

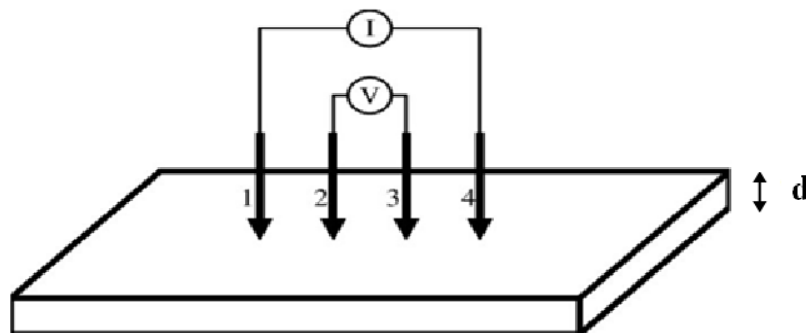


Figure III.12 : Schéma de principe de la méthode 4 pointes.

Références du chapitre III

- [Aba99] M. Abaab, M. Kanzari, B. Rezig and M. Brunel, Solar Energy Materials and Solar Cells, **vol. 59**, 299 (1999).
- [Char72] S. Charles, Williams and Orvillia, "A short course for Engineers and Scientists, John Wiley et sons", (1972).
- [Goo74] L. A. Goodman, RCA, Rev, **vol. 35**, 613 (1974).
- [Ibr15] A. S. Ibraheam, Y. Al-Douri, U. Hashim, M. R. Ghezzar, A. Addou, W. K. Ahmed, Solar Energy, **vol. 114**, 39 (2015).
- [Jur95] Jurgen R. Meyer-Arendt, "Introduction to classical and optics", Fourth Edition, published by Prentice-Hall, Inc (1995).
- [Lam81] C. M. Lampert, Solar Energy. Materials, **vol. 6** (issue1), 1 (1981).
- [Nar97] K. L. Narayanan, K. P. Vijayakumar, K. G. M. Nair, N. S. Thampi, K. Krishan, Journal of Materials Science, **vol. 32**, 4837 (1997).
- [Tau66] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, physica status solidi, **vol. 15**, 627 (1966).
- [Van58] L.J. Van der Pauw, "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape", Philips Research Reports, **vol. 13**, 1 (1958).

CHAPIRE IV

Résultats expérimentaux et interprétations

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux de l'analyse des deux séries de films minces préparés et leur interprétation, qui concernent l'effet de la substitution du zinc par le manganèse et/ou par le cadmium sur les propriétés physiques des couches $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ et $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ respectivement.

IV.1. Composition chimique et morphologie

a) $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$

La composition chimique des échantillons a été déterminée par EDX. La figure IV.1 présente des spectres typiques EDS des films minces $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). Les proportions des éléments (Cu, Zn, Mn, Sn et S) de chaque échantillon sont reportées dans le tableau IV.1. Comme on peut le voir; tous les films contenant du Mn ont une composition pauvre en Cu et riche en Sn, à l'exception de la couche CZTS ($x = 0$), qui a une composition approximativement stœchiométrique. Aslan et al. [Asl16] ont observé qu'avec l'augmentation du PH, la quantité de Cu dans les couches minces CZTS augmente contrairement à la quantité de Sn qui diminue. Le même effet a été observé par Sani et al. [San18] dans les couches minces CZTS déposées par électrodéposition. Cependant, la composition pauvre en Cu et riche en Sn dans les échantillons préparés avec ($0.2 \leq x \leq 1$) peut être due à la faible valeur du PH dans les solutions des précurseurs (solution de départ), qui peut être causée par les gouttes de l'acide fluorhydrique (HF) ajouté à la solution des précurseurs comme mentionné dans le chapitre III. La composition pauvre en Cu (voire chapitre II) devrait optimiser les performances des cellules solaires de type CZTS [Che10], tandis que la composition riche en Sn doit être évitée afin de minimiser la formation de défauts anti-sites Sn_{Cu} et Sn_{Zn} qui peuvent limiter les performances des cellules solaires CZTS [Shi17]. Par contre, une efficacité de 11% dans les cellules solaires CZTSSe est atteinte avec $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) < 1$ et $(\text{Zn}/\text{Sn}) > 1$ [Wan13, Haa15]. Tous les films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ déposés avec différents valeurs de x ont une composition légèrement pauvre en soufre malgré l'excès en soufre dans la solution de départ. Ceci est dû probablement à la volatilité du soufre à des températures relativement élevées [Tan07]. Dans le tableau IV.1, on constate que la valeur de $x = [\text{Mn}] / ([\text{Mn}] + [\text{Zn}])$ de nos échantillons est très proche des valeurs de x dans la solution de départ. Ce qui permet d'affirmer que la substitution des atomes de Zn par les atomes de Mn a été concrétisée.

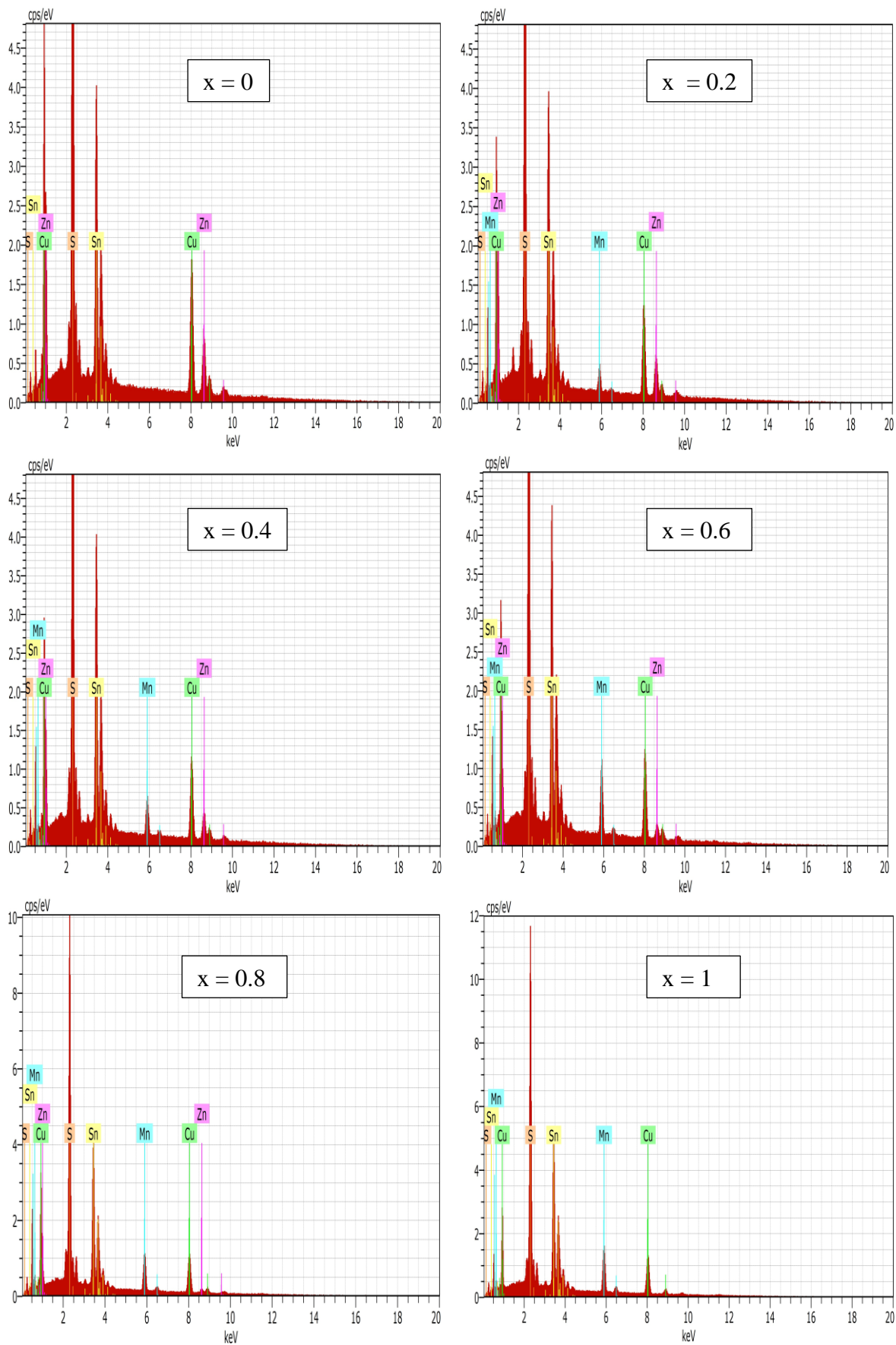


Figure IV. 1: Spectres EDX typiques de films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$.

Tableau IV.1 : Composition chimique des films $Cu_2(Zn_{1-x}Mn_x)SnS_4$.

x = [Mn]/([Mn]+[Zn]) dans la solution	x = [Mn]/([Mn]+[Zn]) dans les films	Composition chimique (at.%)				
		Cu	Zn	Mn	Sn	S
0.0	0.00	25.44	12.97	0.00	14.33	47.26
0.2	0.23	20.14	10.53	3.14	18.55	47.64
0.4	0.41	19.94	8.04	5.62	19.31	47.09
0.6	0.66	19.82	4.30	8.49	19.88	47.51
0.8	0.83	20.14	2.20	11.35	19.03	47.26
1.0	1.00	20.22	0.00	13.10	19.35	47.33

La morphologie des films a été étudiée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Les images MEB sont représentées sur la figure IV.2. D'une façon générale, les films ont un aspect rugueux et ne sont pas compacts. Elles sont composées d'agglomérations d'un grand nombre de petits grains séparés par des vides. Ces vides ne sont pas appropriés pour un absorbeur à applications photovoltaïques car ils peuvent introduire des sites de recombinaison paire électrons/trous, et par conséquent limiter les performances de la cellule solaire. La morphologie de surface du film CMTS ($x = 1$) montre des grains plus petits avec une surface compacte et rugueuse par rapport à celui du CZTS ($x = 0$). La taille des grains relativement petite apparaissant à la surface de nos films peut être due à l'absence de traitement de recuit des échantillons à des températures supérieures à 350 °C. Plusieurs travaux [Val14, Seb14, Der16] ont rapporté une augmentation de la taille des grains par un traitement de recuit dans les couches minces CZTS déposées par spray pyrolyse. Sur les images MEB de la figure IV.2, on observe des taches un peu sombres, qui sont probablement dues à la coalescence des gouttelettes de spray sur le substrat lors du dépôt, et cela est causé par la distance trop proche entre l'atomiseur et le substrat lors du dépôt. Dans ce cas, les gouttelettes pulvérisées n'auront pas le temps de se disperser et provoquent une coalescence avec la surface du substrat, formant ainsi des cratères qui apparaissent comme des taches sombres au microscope.

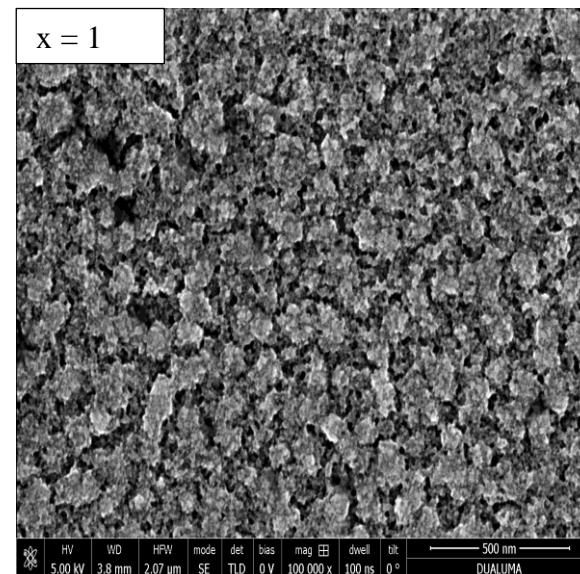
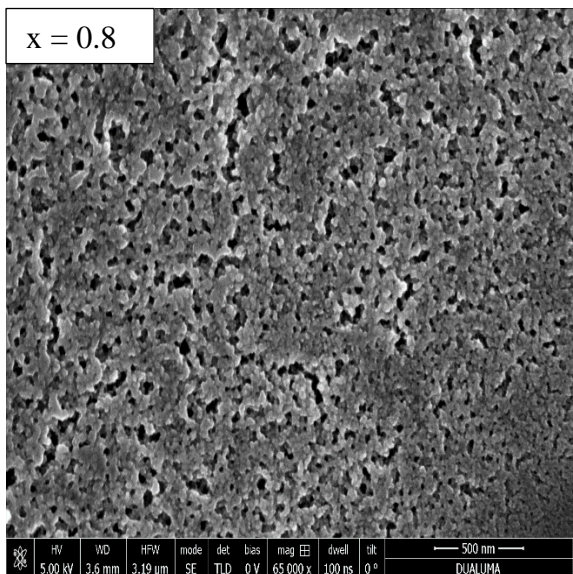
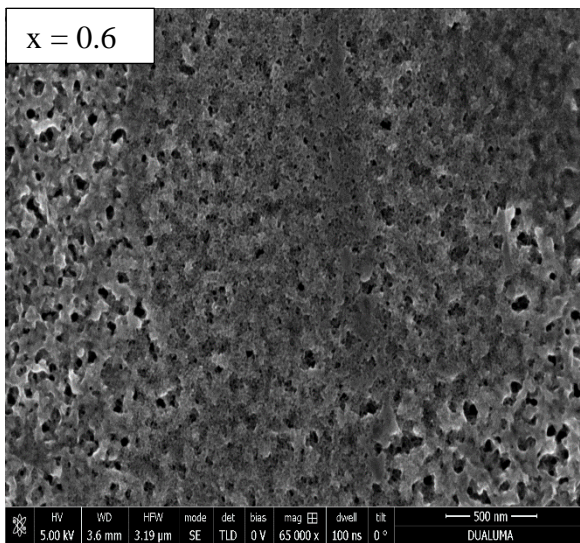
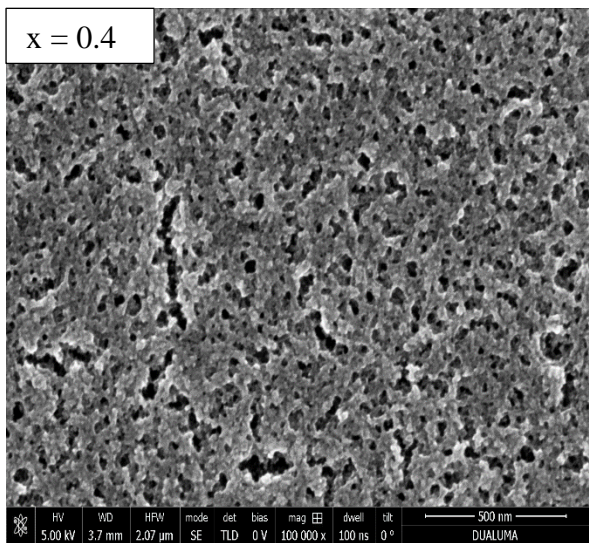
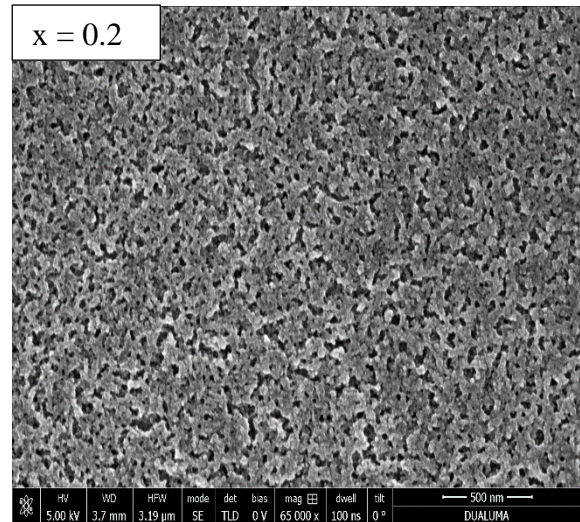
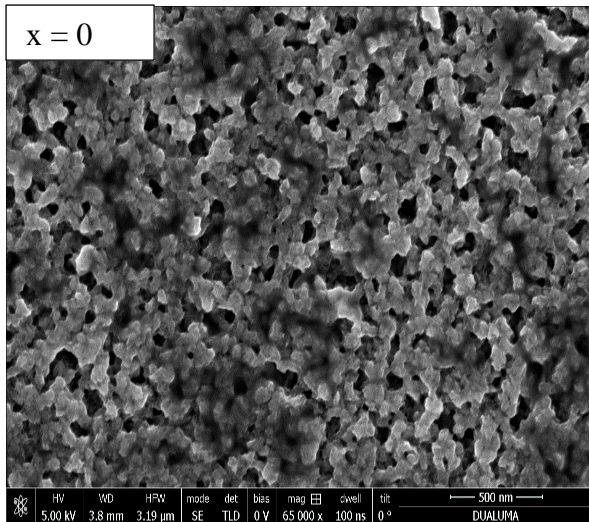


Figure IV.2 : Images MEB des films $Cu_2(Zn_{1-x}Mn_x)SnS_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

b) $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$

Les images MEB des films sont présentées sur les figures IV.3.a et IV.3.b. Comme on peut observer sur l'image de la couche déposée pour $x = 0.25$, l'état de surface de cette couche est complètement différent de la surface des autres couches. Elle a une surface lisse qui se compose de très petits grains séparés par de grands espaces vides. On observe également des taches qui sont un peu sombres. L'origine de ces taches peut être causée par la coalescence des gouttelettes de spray sur le substrat lors du dépôt comme mentionné dans la section IV.1.1. L'image MEB de cet échantillon est en accord avec les résultats obtenus par DRX où la taille des cristallites de cette couche est relativement très petite de l'ordre de 1.88 nm. Pour les couches déposées avec $0.5 \leq x \leq 1$, la taille des grains augmente avec l'augmentation de la quantité de Cd et atteint une taille significativement grande à $x = 1$ (CCTS) en comparant avec toutes les autres couches. Ce qui est en accord avec les résultats obtenus par DRX. On peut donc conclure que la substitution du Zn par du Cd dans les couches minces $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ n'a pas seulement un effet sur le gap optique, mais peut aussi améliorer la taille des grains.

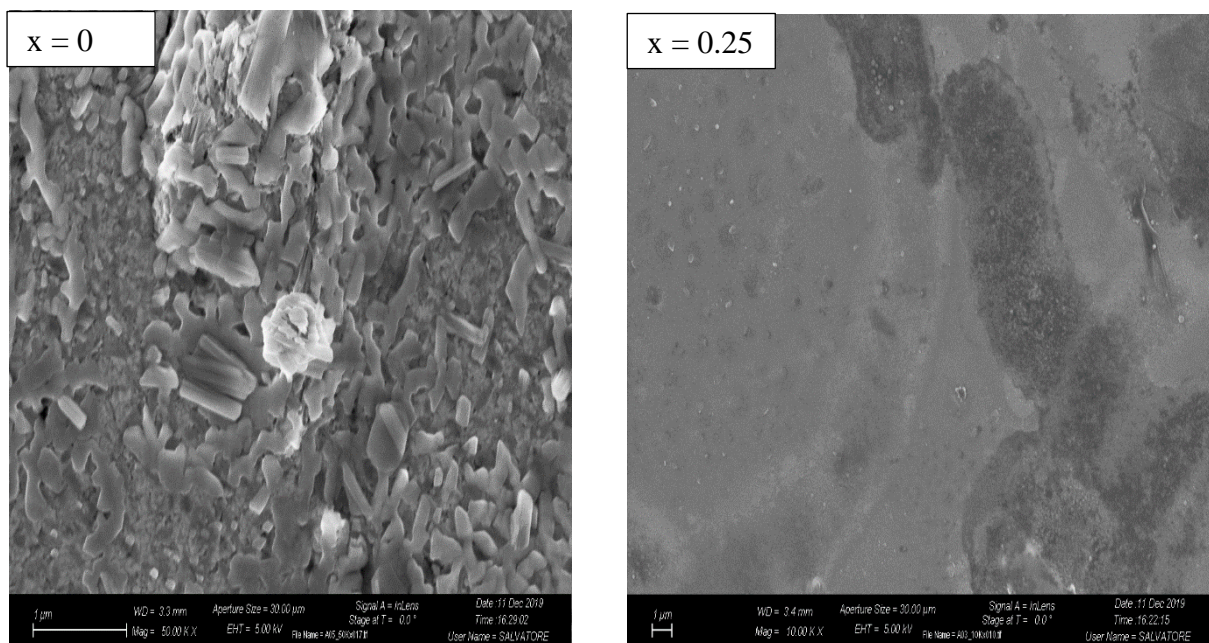


Figure IV.3.a : Images MEB des films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ pour $x=0$ et 0.25 .

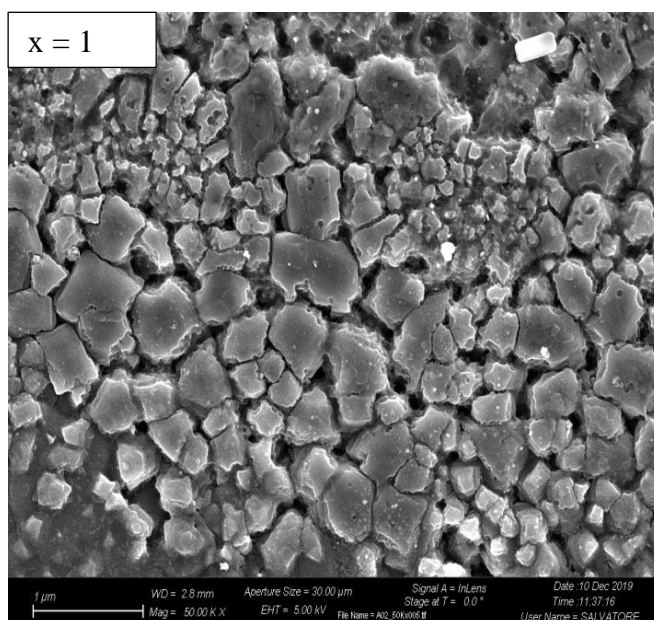
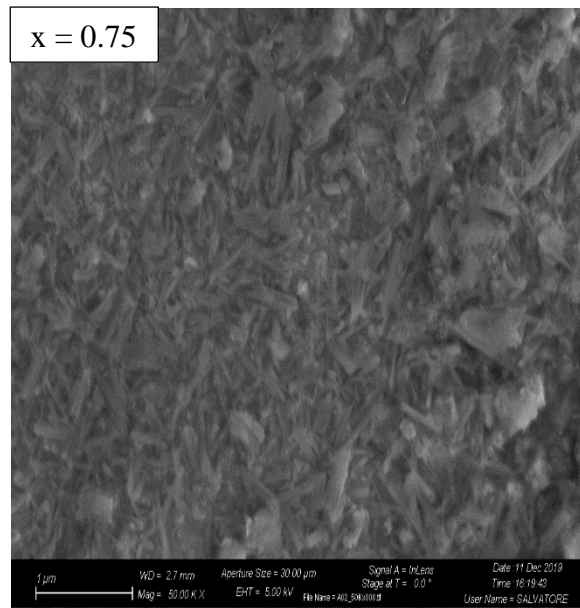
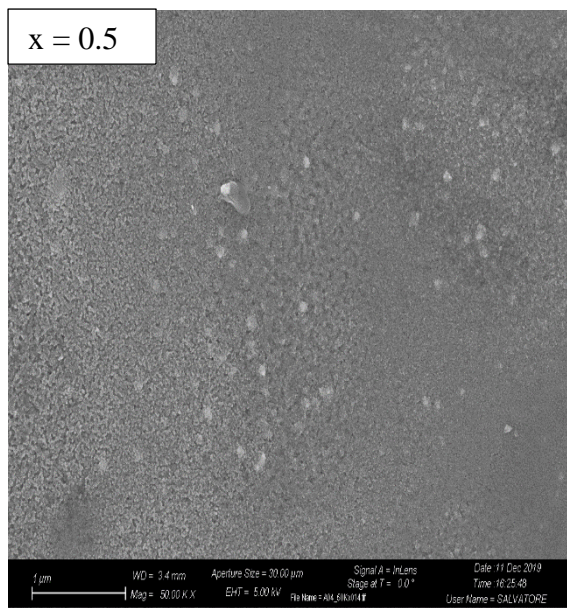


Figure IV.3b : Images MEB des films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ pour $x = 0.5, 0.75$ et 1 .

IV.2. Propriétés structurales

Les mesures de DRX ont été effectuées à la température ambiante avec des angles de diffraction variant entre 10 et 80 degrés.

a) $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$

Les spectres DRX des couches minces $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ synthétisées avec différents rapports $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ et 1 sont présentés sur la figure IV.4. Les principaux pics correspondent aux diffractions sur les plans (112), (220) et (312) de la structure kèsterite du CZTS ($x = 0$) et de la structure stannite du CMTS ($x = 1$); compatibles avec les fichiers standards JCPDS 26-0575 (CZTS) et JCPDS 51-0757 (CMTS) respectivement. Comme on peut le constater, les films ont une orientation préférentielle (112). En outre, dans les échantillons synthétisés avec $x = 0.6, 0.8$ et 1 , quatre pics sont détectés à 2θ égal à $14.8^\circ, 34.5^\circ, 45.25^\circ$ et 49.54° , et probablement attribués aux diffractions sur les plans (111), (400), (333) et (440) de la phase secondaire de $\text{Cu}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$ (JCPDS 51-066) respectivement, phase observée et caractérisée par Lavela et al. [Lav96]. Plus récemment, Rudisch et al. [Rud19] ont déposé des couches minces de $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ par pulvérisation cathodique et ont observé la phase secondaire de $\text{Cu}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$ dans tous les films déposés riches en étain. La présence de la phase secondaire de $\text{Cu}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$ dans nos films est donc en bonne accord avec la quantité importante d'étain (Tableau IV.1). La formation de la phase secondaire $\text{Cu}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$ est plus probable que celle de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$. Cela est dû au fait que l'énergie de formation du composé $\text{Cu}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$ des systèmes binaires ($\text{Cu}_2\text{S} + \text{MnS} + 3\text{SnS}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$) est inférieure à celle de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$ des systèmes binaires ($\text{Cu}_2\text{S} + \text{ZnS} + 3\text{SnS}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$) [Rud19]. Ce qui explique pourquoi la phase secondaire de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$ n'a pas été observée dans nos couches de composition pauvre en Mn ($x < 0.6$). De plus, dans les échantillons déposés avec $x = 0.4$ et 0.8 , un pic de faible intensité est observé à 26.76° et qui peut être attribué aux diffractions sur les plans (112) de la phase secondaire SnS orthorhombique (JCPDS 75-2183) [Mes19]. Il a été rapporté [Nag10] que la composition riche en Sn dans les couches minces CZTS peut conduire à l'apparition de la phase secondaire SnS.

La figure IV.5 montre un élargissement du pic (112) avec l'augmentation de x . Comme on peut le voir sur cette figure, les pics sont décalés vers les petits angles avec l'augmentation de x , et qui peut être attribué à l'extension des paramètres de maille en raison du rayon atomique du manganèse ($r_{\text{Mn}^{2+}} = 0.80 \text{ \AA}$) qui est relativement plus large que celui du zinc ($r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$) [Sac06, Kuo14].

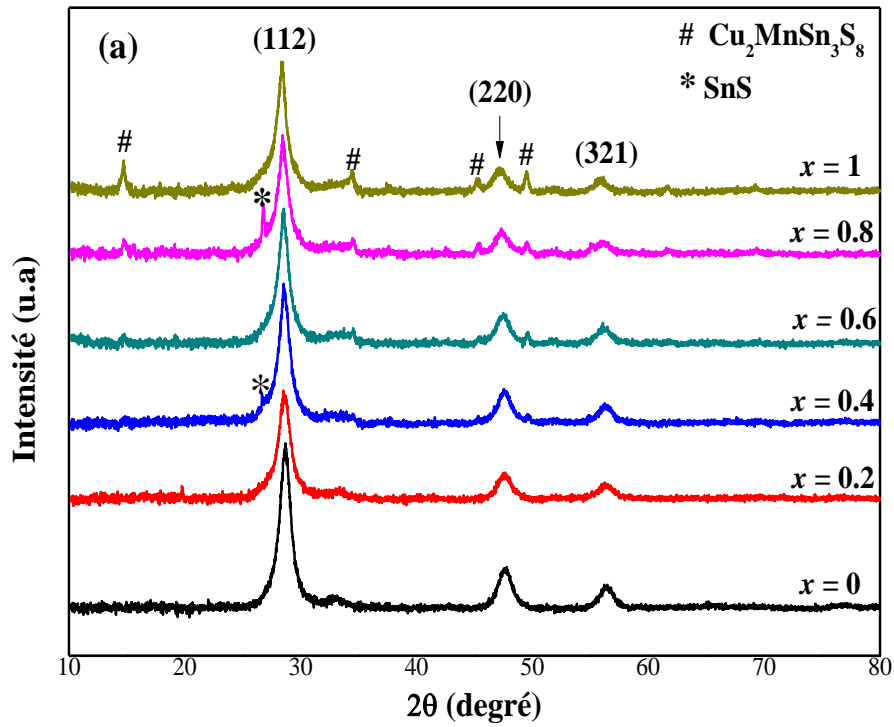


Figure IV.4 : Spectres DRX des films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

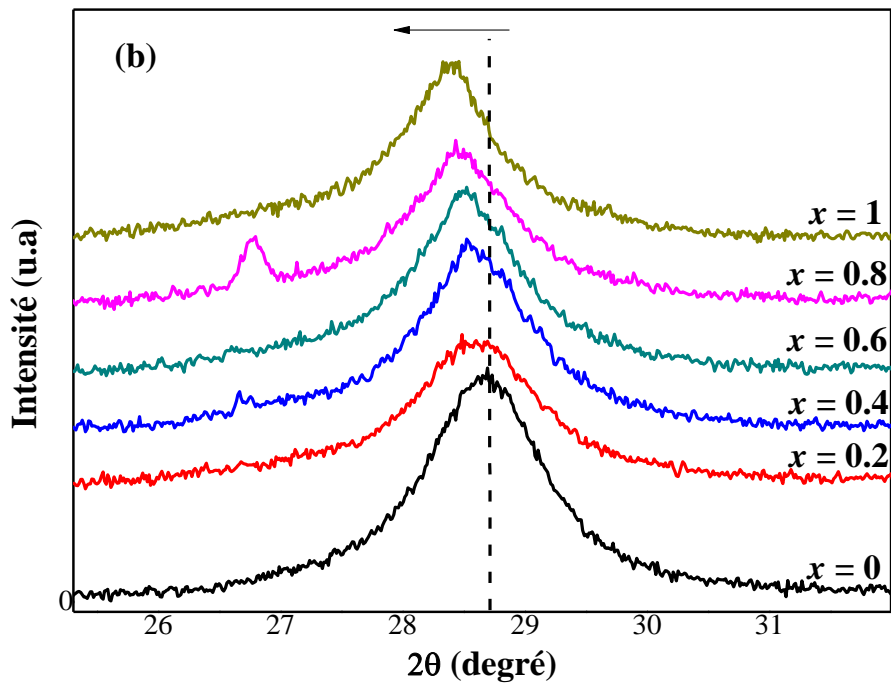


Figure IV.5 : Vue agrandie du pic DRX (112) des films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

Les paramètres de mailles (a, c) ont été calculés à partir des données des spectres DRX en utilisant la relation [Ibr15]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \left(d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \right) \quad (1)$$

La taille des cristallites D est déterminée à partir du pic (112) en utilisant la formule de Debye Scherrer [Lam81] :

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Où λ est la longueur d'onde des RX utilisés ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), β la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic caractéristique et θ l'angle de Bragg. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.2. La taille moyenne des cristallites obtenues dans toutes les couches déposées avec différentes valeurs de x ne semble pas varier significativement et est comprise entre 7.19 et 7.78 nm.

Les paramètres cristallographiques de nos couches (position du pic (112) de chaque échantillon, distance d_{hkl} et paramètre de mailles (a, c)), déduits à partir de l'analyse DRX, sont reportées dans le tableau IV.2. La figure IV.6 montre la variation des paramètres de mailles de $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ en fonction de la valeur de (x). Comme on peut le voir sur la figure IV.6, avec l'augmentation de la valeur x, le volume de maille augmentent progressivement de 312.28 à 324.52 \AA^3 quand x augmente de 0 à 1, et cela indique la substitution des atomes de Mn (de rayon atomique plus grand) dans les sites de Zn. L'augmentation du paramètre de mailles dans les films de $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ avec l'augmentation de la valeur x a été également observée par Chen et al. [Che15].

Tableau IV.2 : Caractéristiques structurales des films $Cu_2(Zn_{1-x}Mn_x)SnS_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

x	Position du Pic (112) ($2\theta^\circ$)	FWHM	Taille des cristallites (nm)	d_{hkl} (112) (\AA)	Paramètre de maille (a, c) (\AA)
0.0	28.68	1.19	7.19	3.109	a = 5.382 c = 10.781
0.2	28.59	1.19	7.19	3.118	a = 5.390 c = 10.843
0.4	28.51	1.14	7.51	3.129	a = 5.403 c = 10.906
0.6	28.48	1.10	7.78	3.131	a = 5.413 c = 10.887
0.8	28.41	1.10	7.78	3.139	a = 5.427 c = 10.913
1.0	28.32	1.10	7.78	3.149	a = 5.440 c = 10.966

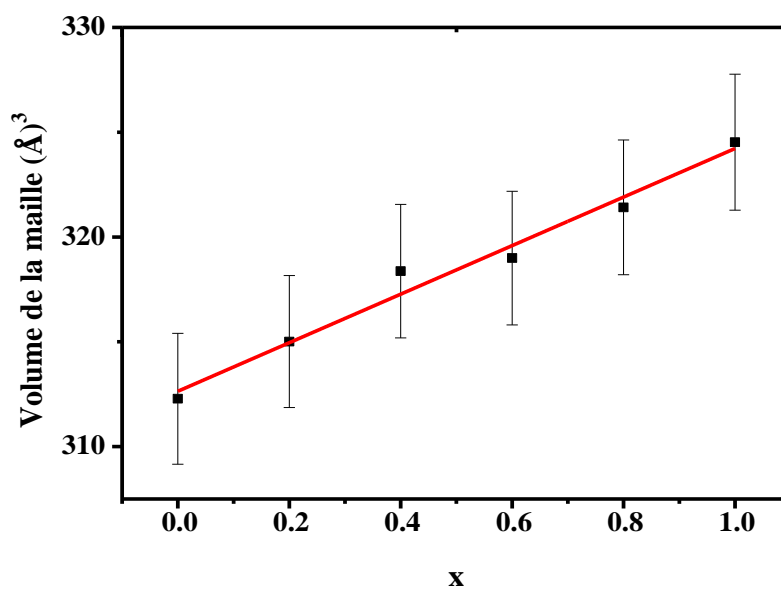


Figure IV.6 : Evolution du volume de la maille des films $Cu_2(Zn_{1-x}Mn_x)SnS_4$ en fonction de x . La ligne droite présente le fit des points expérimentaux.

b) $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$

Les spectres DRX des couches minces $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ synthétisées avec les rapports $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1 sont présentées sur la figure IV.7. Sur le spectre de l'échantillon ($x = 0$), on remarque la présence des pics situés à $22.51, 28.48, 32.95, 47.38$ et 56.20° qui sont attribués aux diffraction sur les plans (110), (112), (200), (220) et (312) de la phase k esterite du CZTS respectivement en se basant sur le fichier standard (JSPDS 26-0575) [Pil15]. Pour l'échantillon ($x = 1$), on remarque la présence des pics   22.50, 27.88, 32.15, 36.12, 46.10, 46.58, 54.67, 55.77° qui sont attribu es aux diffractions sur les plans (110), (112), (200), (202), (220), (204), (321) et (116) de la phase stannite (cernyite) de $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ respectivement, se basant sur le fichier (JSPDS 29- 0537) [Pil15]. Pour $x = 0.25$, quand le Zn est substitu e par une faible quantité de Cd, on constate que l'intensité des pics devient très faible et on ne peut observer uniquement le pic principal (112) qu'avec une faible intensité, compar e à celui du CZTS pur ($x = 0$). Cette diminution de l'intensité des pics indique la mauvaise cristallinité de cet échantillon qui peut être attribu e à la distorsion de la maille élémentaire caus e par la substitution des atomes de Zn par les atomes de Cd qui a un rayon atomique plus grand que celui du Zn. Dans l'intervalle $0.25 < x \leq 1$, l'intensité des pics devient de plus en plus intense et les pics se rétrécissent avec l'augmentation de la valeur de x indiquant l'amélioration de la cristallinité des couches minces avec l'augmentation de la quantité du Cd. Pour $x = 0.75$, on observe un élargissement du pic (220), dû principalement au fractionnement de ce pic en deux ((220) et (204)) de la phase stannite de $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ indiquant que le changement de la structure k esterite du CZTS à la structure stannite du $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ est concr t s  à $x = 0.75$. En outre, dans le spectre qui correspond à l'échantillon $x = 0.5$, on note l'existence d'un petit pic situ e autour de 26.8° qui peut être attribu e à la diffraction sur les plans (002) de la phase secondaire du Cu_2S (JSPDS 72-2276).

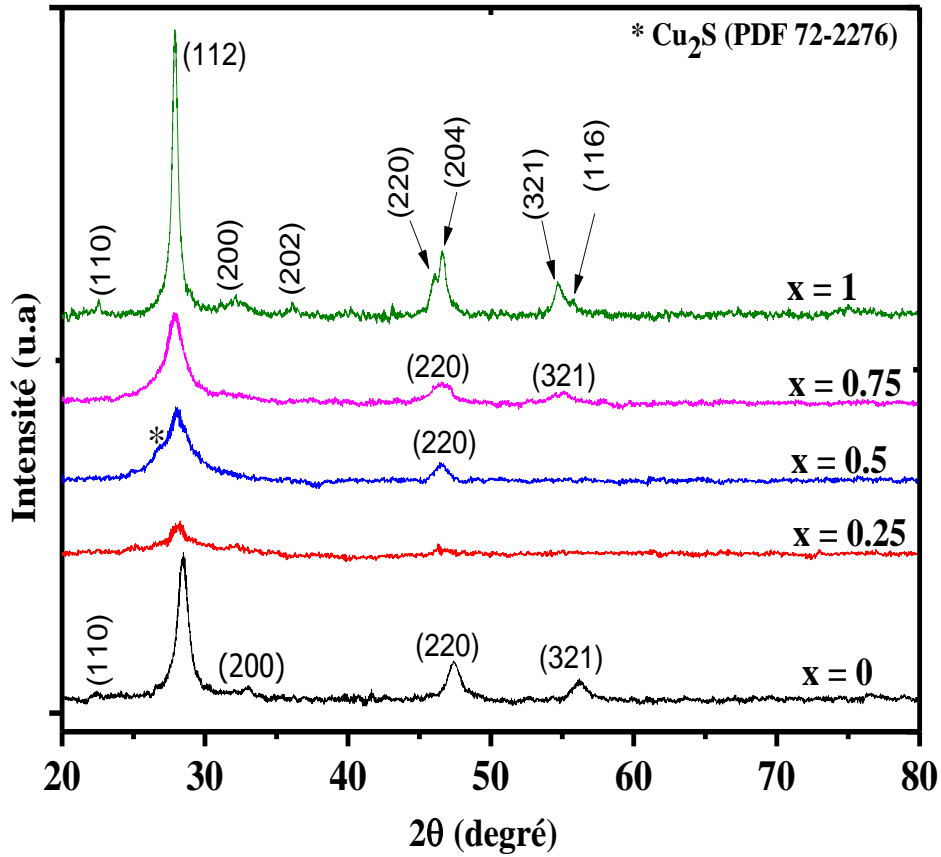


Figure IV. 7: Spectres DRX des films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

Sur la figure IV.8 présentant un agrandissement des pics DRX (112), on observe un déplacement des pics vers les petits angles de 28.48° pour $x = 0$ à 27.88° pour $x = 1$ quand x (c.à.d. la quantité du Cd) augmente. Les paramètres de maille calculés à partir des spectres DRX sont rapportés dans le tableau IV.3. La figure IV.9 montre l'évolution du volume de la maille élémentaire de $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ en fonction de x . On observe que le volume de maille augmente de 318.5 à 337.3 Å³ avec l'augmentation de x . Cela est dû principalement à l'extension des paramètres de maille (a , c) à cause du rayon atomique du Cd ($r_{\text{Cd}^{2+}} = 0.92$ Å) [Shi17] qui est plus grand que celui du Zn ($r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.72$ Å) [Kua14]. L'augmentation du volume de maille dans les couches minces $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ avec l'augmentation de la quantité du Cd est en bon accord avec les travaux cités par Xiao et al. [Xia13] et Pilvet et al. [Pil15].

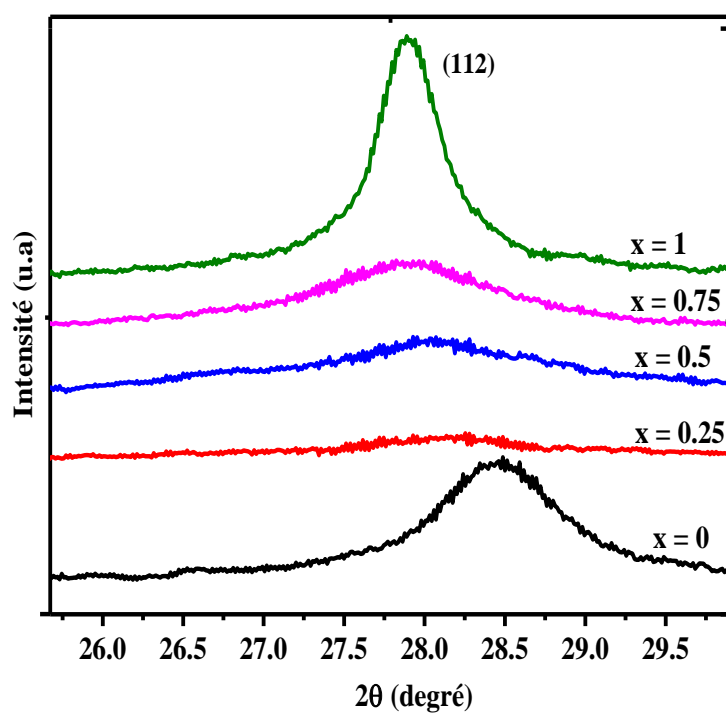


Figure IV.8 : Vue agrandie du pic de diffraction (112) des films $Zn_{1-x}Cd_x)SnS_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

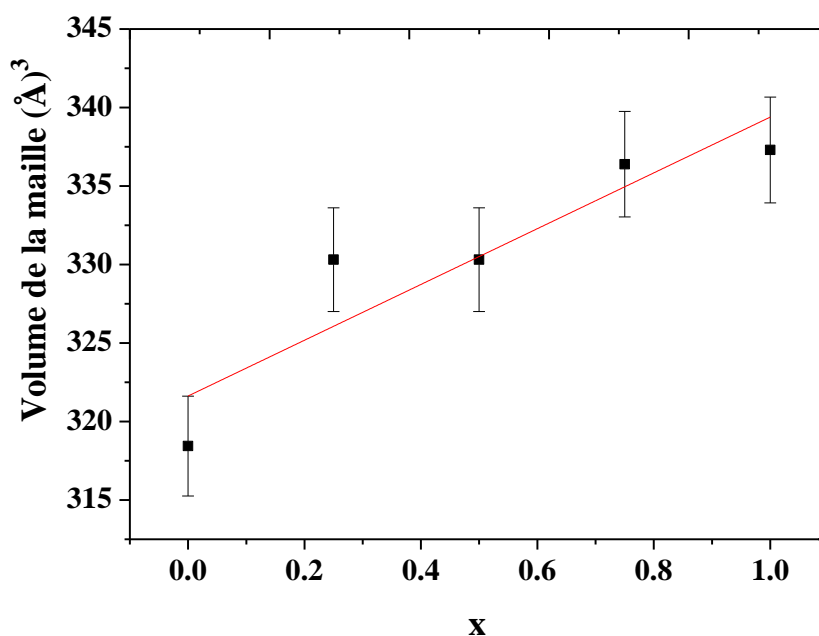


Figure IV.9 : Evolution du volume de la maille des films $Cu_2(Zn_{1-x}Cd_x)SnS_4$ en fonction de x . La ligne droite présente le fit des points expérimentaux.

Tableau IV.3 : Caractéristique structurale des films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$.

x	Position du Pic (112) ($2\theta^\circ$)	FWHM	Taille des cristallites (nm)	d_{hkl} (112) (\AA)	Paramètre de maille (a, c) (\AA)
0.00	28.48	1.11	7.78	3.13	a = 5.42 c = 10.84
0.25	28.10	4.54	1.88	3.17	a = 5.51 c = 10.88
0.50	28.05	2.87	2.98	3.17	a = 5.51 c = 10.88
0.75	27.93	2.03	4.23	3.18	a = 5.52 c = 11.04
1.00	27.85	0.61	14.01	3.19	a = 5.53 c = 11.03

Les spectres DRX ont permis de déterminer la taille des cristallites des films déposés. Les résultats des calculs sont présentés dans le tableau IV.3. La figure IV.10 montre l'évolution de la taille des cristallites en fonction de x. Comme on peut le voir sur cette figure, la taille des cristallites diminue brusquement de 7.78 à 1.88 nm quand x augmente de 0 à 0.25. Dans l'intervalle $x > 0.25$, la taille des cristallites augmente de 1.88 à 14.01 nm avec l'augmentation de x. On peut alors conclure que les côtés riches en Cd dans le $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ contiennent des cristallites plus grosses que celles du côté riche en Zn contribuant à l'amélioration de la cristallinité de films.

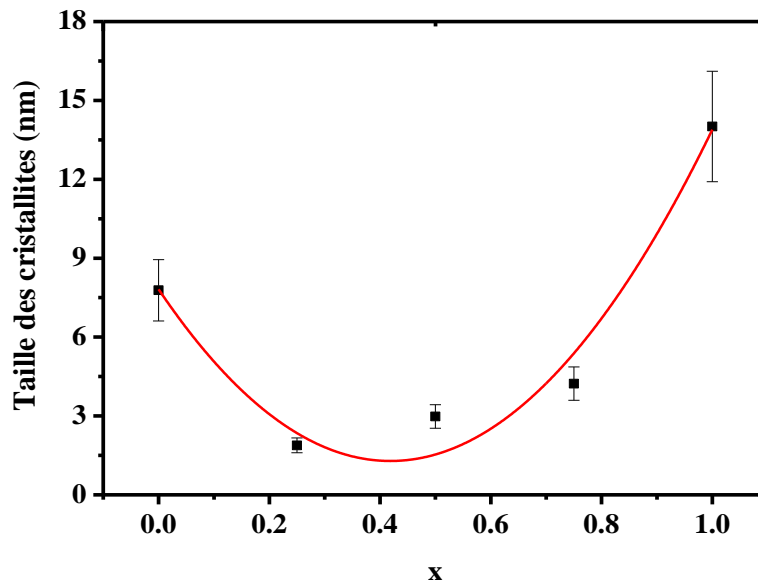


Figure IV.10 : Evolution de la tailles des cristallites des films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ en fonction de x . La ligne est utilisée pour guider les yeux.

IV. 3. Analyse par spectroscopie Raman

Pour confirmer les résultats DRX obtenus, des analyses ont été effectuées par la spectroscopie Raman. Les mesures ont été effectuées, à la température ambiante, avec un laser de longueur d'onde de 532 nm. Et compte tenu des difficultés d'accessibilité de l'appareillage de spectroscopie Raman, il nous était possible d'effectuer l'analyse susvisée que pour la deuxième série de films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$. La figure IV.11 présente les spectres Raman des couches minces $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ obtenus. Dans le spectre correspondant à l'échantillon CZTS ($x = 0$), on note la présence de trois pics, un pic principal situé à 334.6 cm^{-1} et deux pics secondaires situés à 288.57 et 362 cm^{-1} qui sont attribués à la phase k sterite du CZTS [Pil15, Sag15, Tim19]. Dans le spectre qui correspond à l'échantillon CCTS ($x = 1$), on note la présence de deux pics situés autour de 327 et 353 cm^{-1} qui sont attribués à la phase stannite du CCTS [Su15, Pil15]. Dans les spectres qui correspondent aux échantillons $0 < x < 1$, on note la présence d'un pic principal situé autour de 330 cm^{-1} attribué à une mixture de phases k sterite du CZTS et stannite du CCTS. En outre, dans le spectre qui correspond à l'échantillon $x = 0.5$, on note l'apparition d'un autre pic situé à 471.5 cm^{-1} , probablement attribué à la phase secondaire du Cu_2S [Mun16, Fer09]. La figure IV.11 montre un déplacement du pic principal de 334.6 cm^{-1} à 327 cm^{-1} quand x augmente de 0 à 1. Ce

déplacement vers les petits nombres d'onde est peut-être dû à l'extension des paramètres de mailles car le rayon atomique du Cd est plus grand que celui du Zn. Le déplacement de ce pic a été également observé dans les travaux cités dans les références [Xio13, Su15, Pil15]. On peut donc conclure que les résultats obtenus par la spectroscopie Raman est en bon accord avec les résultats obtenus par DRX, confirmant ainsi que la substitution des atomes de Zn par les atomes de Cd dans les films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ a été concrétisée.

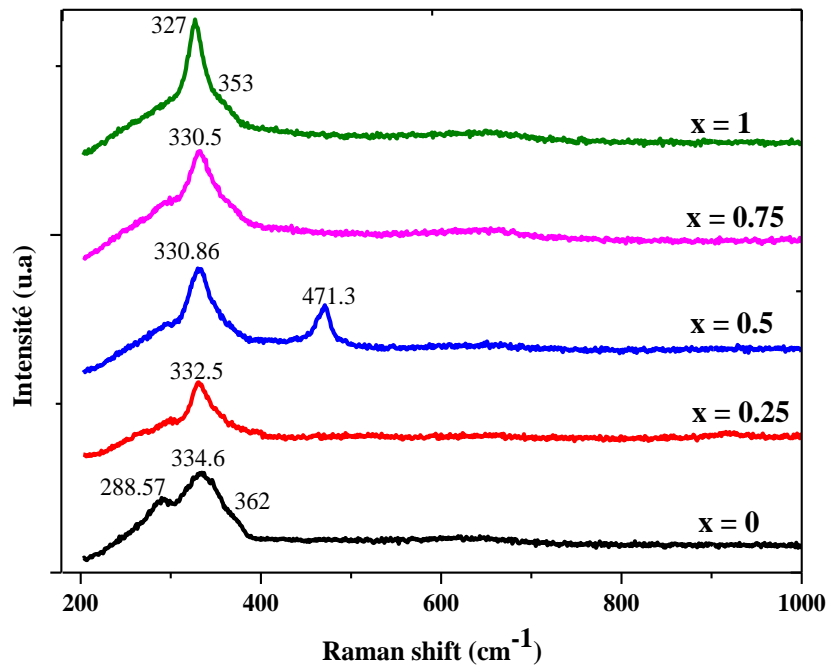


Figure IV.11 : Spectres Raman des films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

IV.4. Propriétés optiques

a) $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$

Les spectres typiques de la transmittance et la réflectance optique des couches minces de $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ avec différentes valeurs de x dans l'intervalle de longueur d'onde (200 - 1100 nm) sont représentés sur les figures IV.12 et IV.13 respectivement. Les allures générales des spectres de la transmittance optique se ressemblent. Tous les films ont une transmittance inférieure à 10% dans le domaine visible (400 - 800 nm). En outre, les films ont une réflectance optique inférieure à 2% dans le domaine visible. Ces deux propriétés optiques

indiquent la forte absorbance de nos films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ dans le domaine visible où elle est proche de 90%.

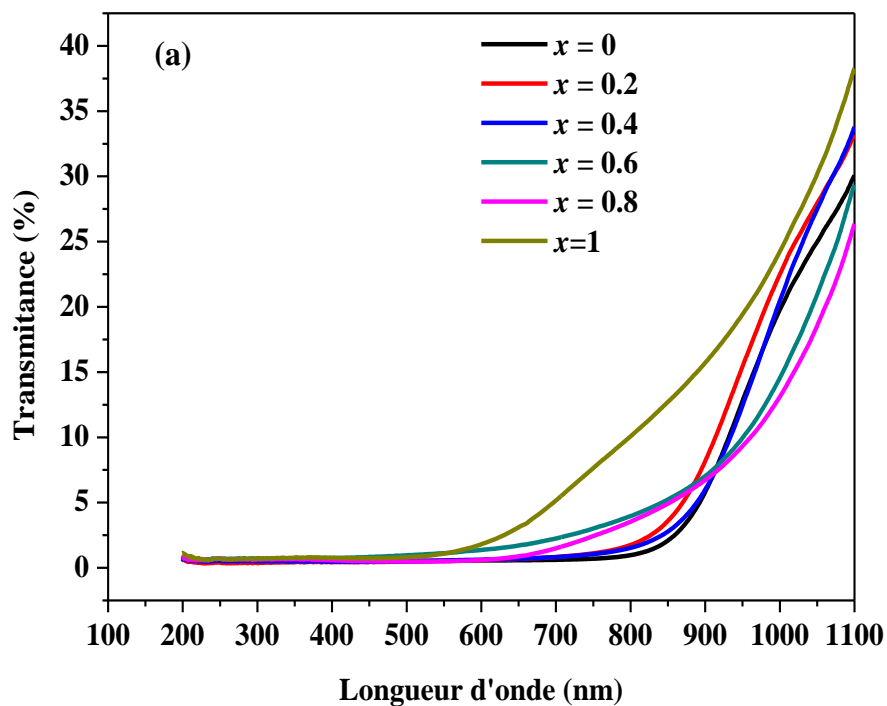


Figure IV.12: Spectres de transmittances des films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

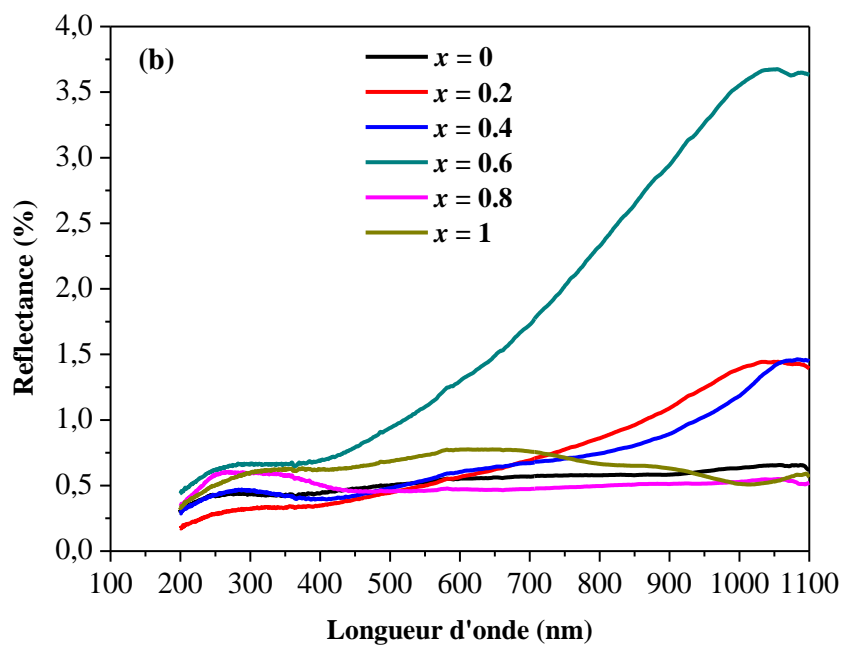


Figure IV.13: Spectres de réflectance des films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$.

Le gap optique des couches $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ a été estimé en utilisant la formule de Tauc [Tau66] en extrapolant la partie linéaire du graphe $(\alpha h\nu)^2$ et en déterminant l'intersection avec l'axe $h\nu$ (Fig. IV.14). Dans le tableau IV.4, nous rapportons les valeurs du gap optique calculées et les épaisseurs mesurées de chaque échantillon. La variations du gap des couches $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ en fonction de x est représentée sur la figure IV.15. Le gap optique de l'ensemble des couches varie entre 1.34 et 1.68 eV. Le gap optique des couches préparées avec ($x \leq 0,4$) est égal à 1.34 eV et n'est pas modifié avec l'augmentation de x (Fig. IV.15). Pour les valeurs de $x \geq 0,6$, le gap augmente progressivement et est égal à 1.41, 1.49 et 1.68 eV correspondant à $x = 0,6, 0,8$ et 1 respectivement. Toutes ces valeurs du gap optique sont appropriées aux applications photovoltaïques. Par ailleurs, les épaisseurs des films sont comprises entre 1.06 et 1.22 μm et varient légèrement d'un échantillon à l'autre, et il n'y a aucune corrélation entre la variation de l'épaisseur et le gap optique. Par contre la substitution de Zn par Mn peut varier le gap optique des couches absorbeurs $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$. La valeur du gap de la couche CZTS ($x = 0$) est en bon accord avec celle publiée par Sagna et al. [Sag15], mais inférieure à la plupart des valeurs citées dans la littérature et qui sont comprises entre 1.45 et 1.5 eV. Sagna et al. [Sag15] ont synthétisé des couches minces CZTS par la technique CSVT (Close-Spaced Vapor Transport) et ont donné une valeur de gap de 1.34 eV pour l'échantillon obtenu avec un rapport $(\text{Cu} / \text{Zn} + \text{Sn}) = 0.88$ proche de celui de nos couches CZTS ($\text{Cu} / \text{Zn} + \text{Sn} = 0.93$) comme indiqué dans le tableau IV.6. Selon Sagna et al. [Sag15], cette énergie de gap relativement étroite peut être probablement attribuée à la présence d'une forte concentration de défauts dans la couche mince tels que les défauts $\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}$ et $2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}$. Par ailleurs, la valeur du gap du CMTS ($x = 1$) est supérieure à celles données dans les références [Cui12a, Che15, Gua17]. Chen et al. [Che15] et Guan et al. [Gua17] ont rapporté que la valeur du gap optique des couches minces $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ augmente avec l'augmentation de x c-à-d. la teneur en Mn. Cependant, l'élargissement de la bande interdite dans cette étude avec l'augmentation de la teneur en Mn peut être attribué à la formation de la phase secondaire de $\text{Cu}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$. Il est clair que la bande interdite commence à augmenter à partir de $x = 0,6$ coïncidant avec l'apparition de la phase $\text{Cu}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$. À notre connaissance, aucune valeur expérimentale du gap optique du composé $\text{Cu}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$ n'est citée dans la littérature.

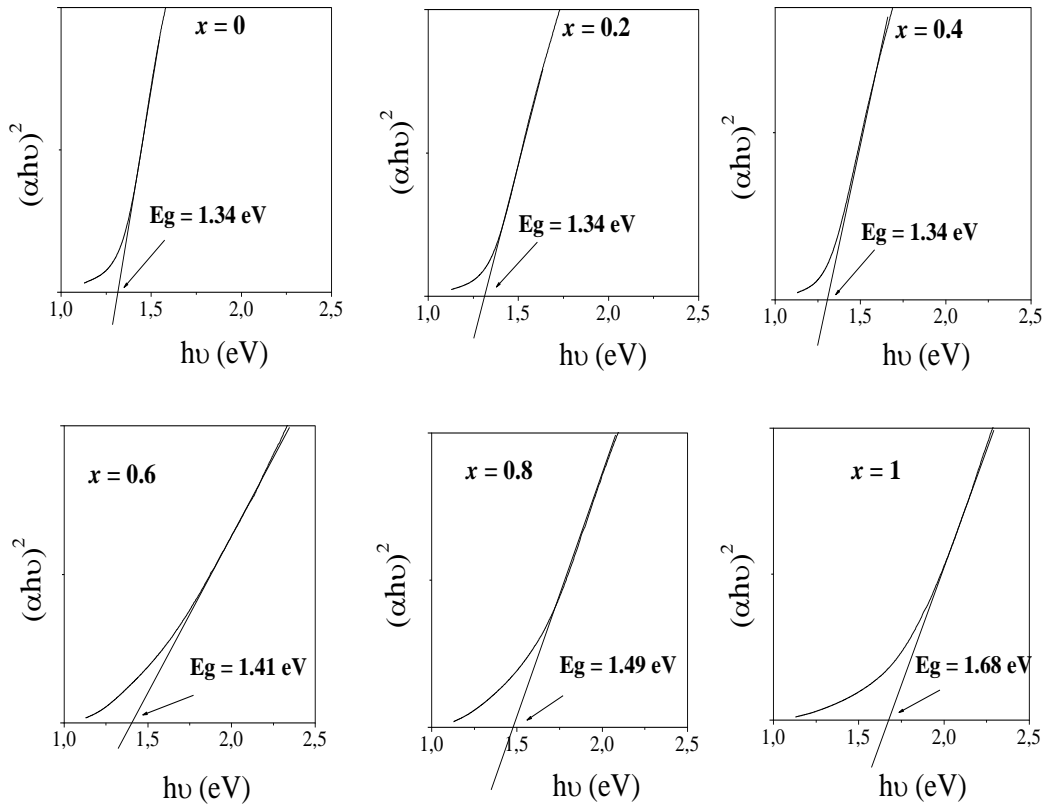


Figure IV.14 : Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) pour les films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

Tableau IV.4 : Evolution du gap optique des films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ en fonction de x et de l'épaisseur de la couche correspondante.

x	Épaisseur (μm)	Gap optique (eV)
0.0	1.06	1.34
0.2	1.15	1.34
0.4	0.89	1.34
0.6	1.22	1.41
0.8	0.97	1.49
1.0	1.02	1.68

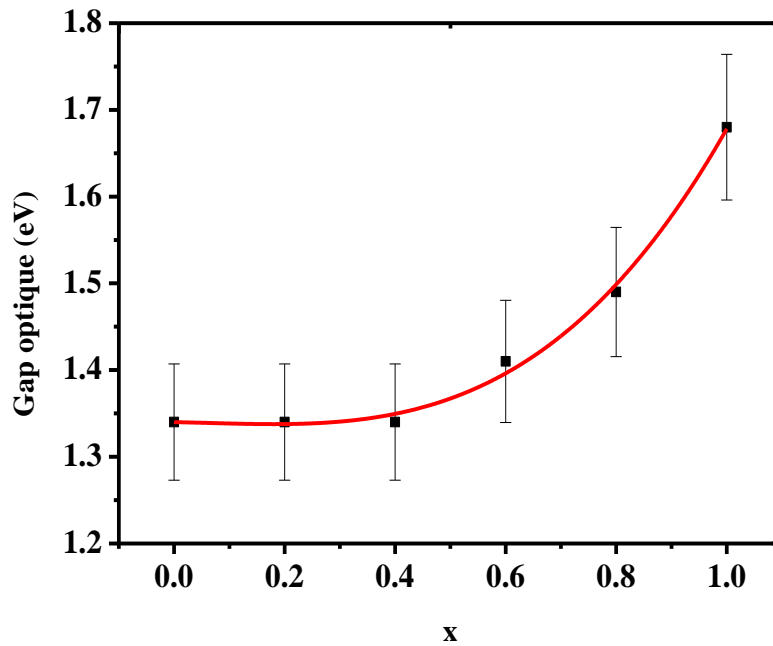


Figure IV.15: Evolution du gap optique des films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ en fonction de x . La ligne est utilisée pour guider les yeux.

b) $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$

La figure IV.16 présente les spectres de transmittance des couches minces $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ déposées avec différentes valeurs de x dans l'intervalle des longueurs d'onde [200 -2000 nm]. L'allure du spectre de transmittance de la couche déposée avec $x = 0.25$ est très différente des autres spectres, la couche ne transmet pratiquement pas de lumière sur toute la gamme des longueurs d'onde. Ce comportement est peut-être dû à la mauvaise qualité de la couche, confirmée par le spectre DRX, qui ne montre que le pic (112) avec une faible intensité, comparé aux spectres des autres échantillons. Toutes les autres couches présentent une transmittance qui décroît avec la longueur d'onde jusqu'à des valeurs inférieures à 18 % pour les longueurs d'onde inférieures à 800 nm. On observe aussi une diminution de la transmittance des couches avec l'augmentation de x .

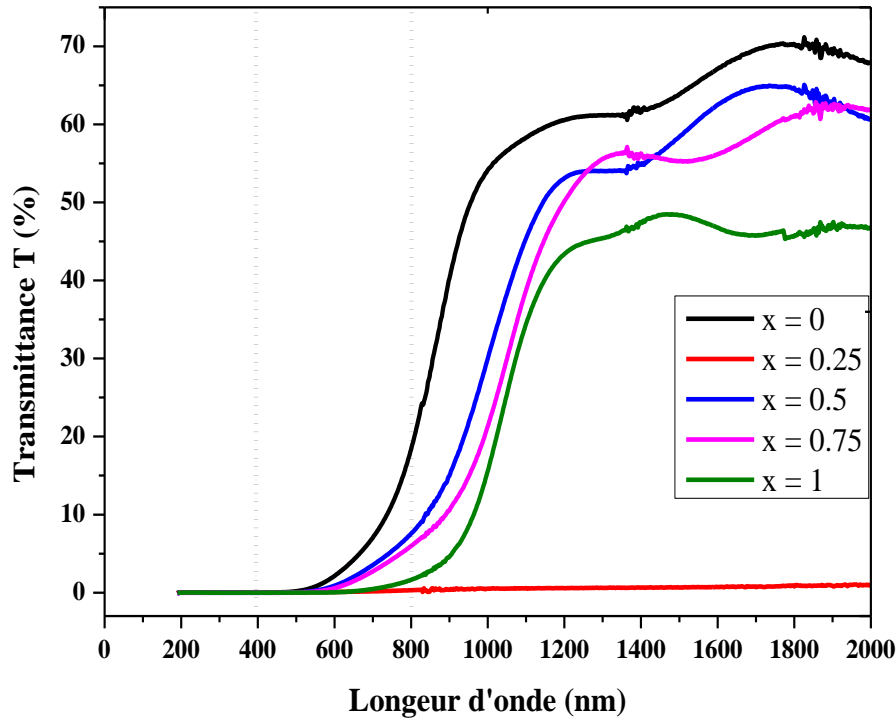


Figure IV.16: Spectres de transmittance des films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

Les graphes, permettant d'estimer le gap optique des couches minces $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ selon la formule de Tauc [Tau66] (voir section IV.1.3.2), sont tracés sur la figure IV.17. Le tableau IV.5 présente la valeur du gap optique estimée pour chaque valeur x ainsi que l'épaisseur du film correspondante. La valeur du gap pour $x = 0.25$ n'a pas été déterminée en raison de la mauvaise transmittance du spectre (voir Fig. IV.16), L'évolution du gap optique en fonction de x pour les autres couches est tracée sur la figure IV.18. Comme on peut le voir sur cette figure, le gap des films diminue progressivement de 1.5 à 1.21 eV quand x augmente de 0 à 1. Cette diminution du gap avec l'augmentation de la quantité du Cd est en bon accord avec les travaux cités dans les références [Xia13, Ram13, Su15, Pi15]. La valeur du gap optique $E_g = 1.5$ eV de nos films CZTS ($x = 0$) est en bon accord avec plusieurs travaux. La valeur $E_g = 1.21$ eV de la couche CCTS ($x = 1$) est légèrement inférieure à la plupart des valeurs du gap publiées [Mit11, Cui12b, Ram13]. Par contre, elle est en bon accord avec celle rapportée par Xioa et al. [Xia13]. Comme mentionné dans le chapitre II, la valeur du gap peut être influencée par la technique de dépôt, ce qui est confirmé par notre travail dans lequel la couche mince CZTS déposée par spray pneumatique dans nos premières

séries possède un gap de 1.34 eV, alors que la couche CZTS déposée par spray à ultrason à la même température du substrat a une valeur du gap de 1.5 eV. On peut donc conclure que la substitution du Zn par du Cd dans le $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ peut modérer la valeur du gap optique de ces films.

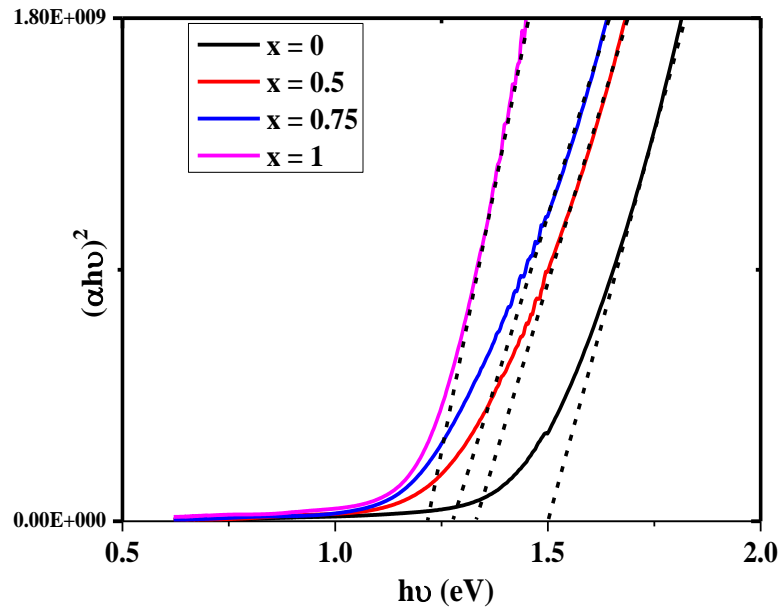


Figure IV.17: Evolution de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) pour les films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ ($x = 0, 0.5, 0.75$ et 1).

Tableau IV.5: Valeur du gap optique estimée pour chaque valeur x ainsi que l'épaisseur du film correspondante.

x	Épaisseur (μm)	Gap optique (eV)
0.0	1.17	1.50
0.2	1.40	-
0.4	1.22	1.33
0.6	1.12	1.27
0.8	1.07	1.21

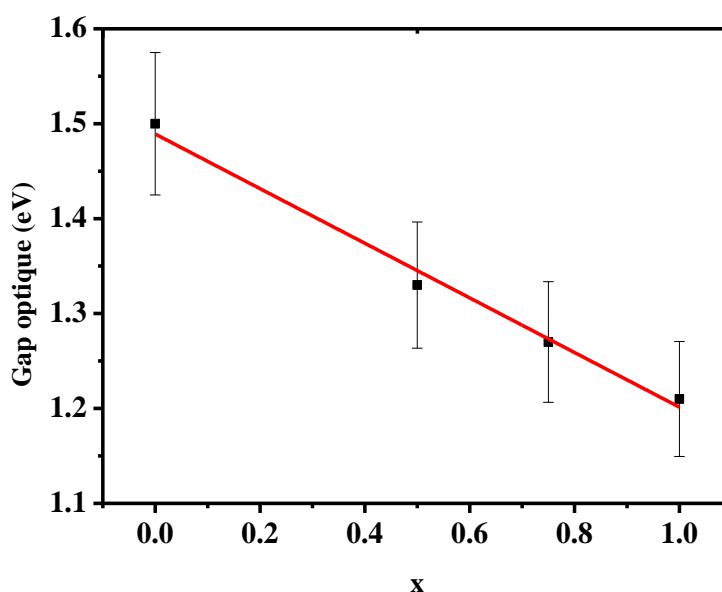


Figure IV.18 : Evolution du gap optique en fonction de x des films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$. La ligne droite présente le fit des points expérimentaux.

IV. 5. Propriétés électriques

a) $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$

La résistivité électrique des couches minces $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ a été mesurée, à la température ambiante, par la méthode des quatre pointes. Les valeurs de la résistivité des films déposés avec les différentes valeurs de x et les rapports molaires d'éléments $[\text{Cu}] / [\text{Zn} + \text{Mn} + \text{Sn}]$ et $[\text{Zn} + \text{Mn}] / [\text{Sn}]$ correspondants à chaque échantillon sont reportées dans le tableau IV.6 sur lequel on observe une forte diminution de la résistivité des films passant de $1.893 \Omega \cdot \text{cm}$ (pour $x = 0$) à $1.271 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ (pour $x = 0.2$). Cette diminution significative de la résistivité coïncide avec une forte diminution des rapports molaires $[\text{Zn} + \text{Mn}] / [\text{Sn}]$ et $[\text{Cu}] / [\text{Zn} + \text{Mn} + \text{Sn}]$ de 0.90 et 0.93 (pour $x = 0$) à 0.74 et 0.62 (pour $x = 0.2$) respectivement. Dans l'intervalle ($x > 0.2$), la résistivité des films comprise entre 0.364×10^{-2} et $2.87 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ est légèrement dépendante de x . La résistivité est donc influencée principalement par les quantités de cuivre et d'étain dans ces films et n'est pas affectée par la valeur x (à savoir la substitution des atomes de Zn par des atomes de Mn). La résistivité relativement faible des films déposés avec ($x \geq 0.2$) par rapport à CZTS ($x = 0$) est due probablement à leur composition relativement riche en Sn de l'ordre de 18%. Tanaka et al. [Tan10] ont étudié l'influence des rapports d'éléments de composition sur la résistivité électrique dans les couches minces CZTS, la résistivité des films préparés avec une

composition riche en étain est plus faible que celles préparées avec des compositions pauvres en Cu et Sn. Les valeurs obtenues de la résistivité dans les films CZTS ($x = 0$) et CMTS ($x = 1$) sont en accord avec les travaux cités dans les références [Sag15, Nie19].

Tableau IV.6 : Résistivité électrique des films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$.

x	[Cu]/[Zn+Mn+Sn]	(Zn+Mn)/Sn	Épaisseur (μm)	Résistivité ($\times 10^{-2} \Omega.\text{cm}$)
0.0	0.93	0.90	1.06	189.3
0.2	0.62	0.74	1.15	1.271
0.4	0.60	0.71	0.89	0.873
0.6	0.60	0.64	1.22	2.87
0.8	0.62	0.71	0.97	1.472
1.0	0.61	0.65	1.02	0.364

b) $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$

La résistivité électrique des couches minces $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ a été mesurée, à la température ambiante, en utilisant la méthode des quatre pointes. Les valeurs de la résistivité mesurée sont présentées dans le tableau IV.7. La résistivité de la couche déposée pour $x = 0.25$ est significativement plus grande que la résistivité des autres couches. Ceci peut être dû à la présence des impuretés à la surface de cet échantillon et la mauvaise qualité de sa surface comme observé sur l'image MEB. Par contre, la résistivité de la couche déposée pour $x = 0.5$ est relativement faible et peut être dû à la présence de la phase Cu_2S détectée par DRX et spectroscopie Raman. Cette phase est fortement conductrice [Wag83, Wu07] et est souvent localisée à la surface des couches CZTS [Sag16]. Cependant, la faible résistivité de cette couche est en accord avec l'apparition de cette phase secondaire. Dans les couches déposées pour $x = 0$ et $x = 0.75$, la résistivité ne semble pas varier significativement (5.75 et 6.12 $\Omega.\text{cm}$). Par contre, dans la couche déposée pour $x = 1$ (CCTS), on observe une diminution de la résistivité par comparaison aux deux couches déposées pour $x = 0$ et $x = 0.75$. En revanche, on constate que la résistivité de ces couches est inversement proportionnelle à la taille des cristallites calculée à partir des spectres DRX. Cependant, la diminution de la résistivité dans la couche CCTS ($x = 1$) est probablement due à l'augmentation de la taille des cristallites dans

cet échantillon qui réduit la densité des joints de grains, entraînant ainsi une augmentation de la mobilité des porteurs et par conséquent une diminution de la résistivité [Sag16]. On note que cette diminution de la résistivité n'est pas en accord avec les travaux de Xiao et al. [Xia13], selon lesquels une augmentation de la quantité de Cd dans le $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ augmentera la résistivité de l'échantillon. Cette augmentation de la résistivité a été attribuée à l'augmentation des défauts donneurs du Cd_{Cu} qui entraîne une diminution de la conduction électrique et l'augmentation donc de la résistivité des films.

Tableau IV.7 : Résistivité électrique des films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ en fonction de x et de l'épaisseur correspondante de chaque film.

x	Épaisseur (μm)	Résistivité ($\Omega\cdot\text{cm}$)
0.00	1.17	5.75
0.25	1.40	17.12
0.50	1.22	1.80×10^{-2}
0.75	1.12	6.12
1.00	1.07	1.77

Conclusion :

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus montrent que la substitution du zinc dans les couches minces CZTS par le cadmium est plus favorable que la substitution du zinc par le manganèse pour les applications photovoltaïques. Cependant la toxicité du cadmium est un obstacle à son utilisation. Des recherches doivent être menées pour identifier des éléments non toxiques susceptibles de le remplacer et pouvant améliorer les caractéristiques optiques du CZTS.

Références du chapitre IV

- [Asl16] F. Aslan, A. Göktü, A. Tumbul, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **vol. 43**, 139(2016).
- [Che10] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, S. H. Wei, *Applied Physics Letters*, **vol. 96**, 021902 (2010).
- [Che15] L. Chen, H. Deng, J. Cui, J. Tao, W. Zhou, H. Cao, L. Sun , P. Yang, J. Chu, *Journal of Alloys and Compounds*, **vol. 627**, 388 (2015).
- [Cui12a] Y. Cui, R. Deng, G. Wang, D. Pan, *Journal of Materials Chemistry*, **vol. 22**, 23136 (2012).
- [Cui12b] Y. Cui, G. Wang, D. Pan, *Journal of Materials Chemistry*, **vol. 22**, 12471 (2012).
- [Der16] L. Dermenji, N. Curmei, M. Guc, G. Gurieva, M. Rusu, V. Fedorov, L. Bruc, D. Sherban, S. Schorr, A. Simashkevich, E. Arushanov, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **vol.52** (issue 6), 509(2016).
- [Fer09] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, A. F. da Cunha, *Thin Solid Films*, **vol. 517** (issue 7), 2519 (2009).
- [Gua17] H. Guan, H. Shen, J. Li, *Chalcogenide Letters* **vol. 16**, 157 (2017).
- [Haa15] S. G. Haass, M. Diethelm, M. Werner, B. Bissig, Y. E. Romanyuk, A. N. Tiwari, *Advanced Energy Materials*, **vol. 5** (issue 18), 1500712 (2015).
- [Ibr15] A.S. Ibraheam, Y. Al-Douri, U. Hashim, M.R. Ghezzar, A. Addou, Waleed, K. Ahmed, *Solar Energy*, **vol. 114**, 39 (2015).
- [Kuo14] D.H. Kuo, W. Wubet, *Journal of Alloys and Compounds*, **vol. 614**, 75 (2014).
- [Lam81] C. M. Lampert, *Solar Energy. Materials*, **vol. 6** (issue1), 1 (1981).
- [Lav96] P. Lavela, J. L. Tirado, J. Morales, J. O. Fourcadeb, J.C. Jumas, *Journal of Materials Chemistry*, **vol. 6** (issue1), 41 (1996).
- [Mes19] M. Messaoudi, M. S. Aida, N. Attaf, S. Satta, *Chalcogenide Letters*, **vol. 16**, 157 (2019).
- [Mit11] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang, S. Guha, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **vol. 95**, 1421 (2011).
- [Mun16] G. Altamur, and J. Vidal, *Chemistry of Materials*, **vol. 28**, 3540 (2016).
- [Nag10] A. Nagoya, R. Asahi, *Physical Review B*, **vol. 81**, 113202 (2010).

- [Nie19] L. Nie, J. Yang, D. Yang, S. Liu, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **vol. 30** (issue 4), 3760 (2019).
- [Pil15] M. Pilvet, M. K. Kuusik, M. Altosaar, M. Grossberg, M. Danilson, K. Timmo, A. Mere, V. Mikli, *Thin solid films*, **vol. 582**, 180 (2015).
- [Ram13] K. Ramasamy, X. Zhang, R. D. Bennett, A. Gupta, *RSC Advances*, **vol. 3** 1186 (2013).
- [Rud19] K. Rudisch, W. F. E. García, J. M. O. Guillén, C. M. Araujo, C. P. Björkman, J.J.S. Scragg, *Physica Status Solidi B*, **vol. 256** (issue 7), 1800743 (2019).
- [Sac06] V. P. Sachanyuk, I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk, *Physica Status Solidi (a)*, **vol. 203**, 459 (2006).
- [Sag15] A. Sagna, K. Djessas, C. Sene, M. Belaqziz, H. Chehouani, O. Briot, M. Moret, *Superlattices and Microstructures*, **vol. 85**, 918 (2015).
- [Sag16] A. Sagna, « Etude et élaboration par Close-Spaced Vapor Transport (CSVT), d'absorbeurs $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en couches minces polycristallines destinées à la réalisation de photopiles à faible coût », thèses de doctorat, université de Perpignan (2016).
- [San18] R. Sani, R. Manivannan, S. N. Victoria, *Journal of Electrochemical Science and Technology*, **vol. 9** (issue 4), 308 (2018).
- [Seb14] Z. Seboui, A. Gassoumi, Y. Cuminal, N. Kamoun, *Superlattices and Microstructures*, **vol. 75**, 586 (2014).
- [Shi17] D. Shin, B. Saparov, D. B. Mitzi, *Advanced Energy Materials*, **vol. 7** (issue 11), 1602366 (2017).
- [Su15] Z. Su, J. M. R. Tan, X. Li, X. Zeng, S. K. Batabyal, L. H. Wong, *Advanced Energy Materials*, **vol. 5**, 1500682 (2015).
- [Tan07] K. Tanaka, N. Moritake, H. Uchiki, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **vol. 91**, 1199 (2007).
- [Tan10] T. Tanaka, A. Yoshida, D. Saiki, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, T. Yamaguchi, *Thin Solid Films*, **vol. 518**, 29 (2010).
- [Tau66] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Physica Status Solidi*, **vol. 15**, 627 (1966).
- [Tim19] K. Timmo, M. Altosaar, M. Pilvet, V. Mikli, M. Grossberg, M. Danilson, T. Raadik, R. Josepson, J. Krustokb, M. K. Kuusik, *Journal of Materials Chemistry A*, **vol. 7**, 24281 (2019).

- [Val14] M. Valdes, G. Santoro, M. Vazquez, *Journal of Alloys and Compounds*, **vol. 585**, 776 (2014).
- [Wag83] R. Wagner and H. D. Wiemhöfer, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **vol. 44** (issue 8), 801 (1983).
- [Wan13] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, D. B. Mitzi, *Advanced Energy Materials*, **vol. 4** (issue 7), 1301465 (2013).
- [Wu07] C. Wu, Z. Hu, C. Wang, H. Sheng, J. Yang, and Y. Xie, *Applied Physics Letters*, **vol. 91** (issue 14), 143104 (2007).
- [Xia13] Z.Y. Xiao, Y. F. Li, B. Yao, R. Deng, Z. H. Ding, T. Wu, G. Yang, C. R. Li, Z. Y. Dong, L. Liu, L. G. Zhang, H. F. Zhao, *Journal of Applied Physics*, **vol. 114**, 183506 (2013).

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié l'influence de la substitution du zinc par le manganèse et/ou le cadmium sur les propriétés physiques de couches minces $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) déposées par la technique spray pyrolyse. A cet effet, nous avons préparé deux séries d'échantillons : une première constituée de six échantillons de couches minces $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ avec un rapport de concentration molaire x égal à 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1. et une deuxième constituée de cinq échantillons de couches minces $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ avec $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1. Tous les dépôts ont été effectués à 350 °C, température optimale choisie et déterminée par des études antérieures. Les échantillons ont ensuite été caractérisés du point de vue structurale, optique, morphologique et électrique par DRX, spectrométrie UV-Visible, MEB, spectroscopie Raman et méthode des quatre pointes respectivement.

La DRX des couches minces préparées a montré la formation de la phase kèsterite du CZTS et la phase stannite du CMTS et du CCTS, identifiées par la présence des pics caractéristiques (112), (220) et (312). Dans la série de couches $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$, une phase secondaire de $\text{Cu}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$ a été détectée dans les échantillons dont la valeur de x est égale à 0.6, 0.8 et 1, tandis que ceux dont x est égal à 0, 0.2 et 0.4 aucune phase secondaire n'a été détectée. Par contre, dans la série des films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$, une phase secondaire de Cu_2S a été détectée dans l'échantillon préparé avec $x = 0.5$ et confirmée par la spectroscopie Raman grâce à la présence d'un pic situé autour de 471 cm^{-1} . A l'exception de cette phase secondaire, aucune autre phase secondaire n'a été détectée par DRX ou l'analyse Raman. Les spectres DRX des deux séries de couches $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ et $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ montrent un déplacement progressif des pics de diffraction vers les petits angles quand x augmente. Ce déplacement, dû au fait que les atomes de manganèse et de cadmium ont des rayons atomiques plus grands que ceux du zinc, s'explique par l'extension des paramètres de la maille élémentaire. Ce qui confirme bien la substitution des atomes de zinc par les atomes de cadmium et/ou de manganèse dans les deux séries.

Les images MEB montrent que la surface des couches observées a un aspect rugueux et poreux. La taille des grains de la série des films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ n'a pas changé de façon significative avec la substitution de zinc par le manganèse. Par contre, la taille des grains de la série $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ avec ($x = 0.25$) a diminué significativement suite à la substitution du zinc par le cadmium. Dans l'intervalle $0.5 \leq x \leq 1$, la taille des grains a augmenté progressivement avec l'augmentation de x et atteint une taille significativement grande à $x = 1$

dans le $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ en comparaison avec toutes les autres couches, montrant ainsi une amélioration de la cristallinité par la substitution du zinc par le cadmium.

La caractérisation optique des couches par la spectrométrie UV-Visible a montré que les couches sont opaques avec une valeur de transmittance dans le domaine du visible inférieure à 10% dans les films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ et 15% dans les films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$, traduisant ainsi la bonne absorbance de ces matériaux. Le gap optique des couches $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ déposées par spray pneumatique sont 1.34, 1.34, 1.34, 1.41, 1.49 et 1.68 pour x égal à 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1 respectivement. Cette augmentation du gap avec l'augmentation de x (c.à.d. l'augmentation de la quantité de manganèse) n'est pas en accord avec des travaux antérieurs rapportant une diminution du gap optique de 1.51 eV à 1.23 eV dans les couches minces $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ lorsque x augmente de 0 à 1. D'autre part, la valeur 1.68 eV du gap optique de la couche $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ ($x = 1$) est supérieure à la plupart des valeurs citées dans la littérature. Il est également mentionné que la présence des phases secondaires peut influencer la valeur du gap optique. A notre connaissance, aucune valeur expérimentale du gap optique de la phase $\text{Cu}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$ n'est publiée. Cependant, l'élargissement de la bande interdite de nos couches $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ avec l'augmentation de la teneur en Mn reste mystérieux et est probablement causé par la formation de la phase secondaire de $\text{Cu}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$. Dans la série des films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ déposés par spray ultrasonique, le gap optique a diminué progressivement de 1.5 à 1.21 eV avec la variation de x de 0 à 1. Cette diminution du gap optique avec l'augmentation de la quantité du cadmium est en bon accord avec d'autres travaux publiés. On a également remarqué que la valeur du gap optique de la couche CZTS ($x = 0$) de la première série de couches déposées par spray pneumatique vaut 1.34 eV et est différente de celle de la couche CZTS de la deuxième série de couches déposées par spray ultrasonique qui vaut 1.5 eV, confirmant ainsi que la technique de dépôt peut aussi influencer la valeur du gap optique.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux montrent que la substitution du zinc dans les couches minces CZTS par le cadmium est plus favorable que la substitution du zinc par le manganèse pour les applications photovoltaïques. Cependant la toxicité du cadmium reste un obstacle à son utilisation. En perspective, nous projetons de mener les études suivantes :

- Identifier des éléments non toxiques, susceptibles de remplacer le cadmium en substitution au zinc, pouvant améliorer les caractéristiques optiques du CZTS.
- Explorer l'influence des paramètres de dépôt, à savoir les concentrations des précurseurs dans la solution de départ et la température de substrat afin d'éliminer les phases secondaires.
- Explorer l'influence du recuit thermique dans une atmosphère de soufre (sulfurations) sur les propriétés physiques des couches.

ملخص : في هذا العمل, قمنا بدراسة تأثير استبدال الزنك بالمنغنيز والكاديوم على الخواص الفيزيائية لـ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), والذي يعد من بين اشباه النواقل التي تحظى باهتمام كبير من قبل الباحثين في مجال الطاقة الشمسية وذلك كونه ممتص جيد للضوء ومكون من عناصر متوفرة وغير مكلفة بالاضافة الى كونها غير سامة وصديقة للبيئة. في هذا الصدد, قمنا بتحضير شرائح رقيقة من $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ و $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ على ركائز من الزجاج باستعمال تقنية الرش الحراري عند درجة حرارة 350°C و قمنا بتعيين خصائصها البنيوية, الضوئية, المورفولوجية والكهربائية باستخدام التقنيات : انعراج الاشعة السينية (DRX) , طيف رامان (Raman) , التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Visible), المجهر الالكتروني الماسح (MEB) وتقنية النقاط الأربعة على التوالي. أظهر تحليل DRX للطبقات الرقيقة المحضرة تشكيل مرحلة الكستريت من CZTS ومرحلة الستانيت من CMTS و CCTS. في سلسلة الطبقات $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$, تم الكشف عن مرحلة ثانوية من $\text{Cu}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$ في العينات المحضرة بـ $x = 0.6, 0.8, 1$, بينما في سلسلة طبقات $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$, تم الكشف عن مرحلة ثانوية من Cu_2S في العينة المحضرة بـ $x = 0.5$. أظهر تحليل طيف (UV-Visible) ان الطبقات المحضرة تمتلك خاصية امتصاص كبير للضوء في مجال الضوء المرئي. طاقة الفجوة الضوئية في الطبقات $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ ارتفعت من 1.34 إلى 1.68 إلكترون فولت مع زيادة x , بينما انخفضت من 1.5 إلى 1.21 إلكترون فولت في طبقات $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ من 1.5 إلى 1.21 إلكترون فولت مع زيادة x . أظهرت التحاليل بالمجهر الالكتروني (MEB) أن حجم الحبوب في طبقات $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ لم يتغير بشكل ملحوظ مع استبدال الزنك بالمنغنيز. في المقابل, في طبقات $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$, تم تحسين حجم الحبوب باستبدال الزنك بالكاديوم.

الكلمات المفتاحية : $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, الرش الحراري, الطبقات الرقيقة, المواد الماصة للضوء, الخلايا الشمسية.

Résumé : Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de la substitution du Zn par le Mn et/ou le Cd sur les propriétés physiques du $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), matériau absorbeur à faible coût et non toxique qui fait l'objet de beaucoup d'attention pour les applications photovoltaïques. A cet effet, des couches minces $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ et $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) ont été déposées à 350 °C sur des substrats en verre par la technique spray pyrolyse et caractérisées du point de vue structurale, optique, morphologique et électrique par DRX et spectroscopie Raman, spectrométrie UV-Visible, MEB et méthode des quatre pointes respectivement. L'analyse DRX des films préparés a montré la formation de la phase kèsterite du CZTS et de la phase stannite du CMTS et du CCTS. Dans la série de films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$, une phase secondaire de $\text{Cu}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$ a été identifiée dans les échantillons préparés avec x égal à 0.6, 0.8 et 1, tandis que dans la série de films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$, une phase secondaire de Cu_2S a été identifiée dans l'échantillon préparé avec $x = 0.5$. La caractérisation optique par spectrométrie UV-Visible a montré une bonne absorbance des films dans le domaine de la lumière visible. Le gap optique dans les films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ a augmenté de 1.34 à 1.68 eV et a diminué de 1.5 à 1.21 eV dans les films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ avec l'augmentation de x. L'analyse par MEB a montré que la taille des grains dans les films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ n'a pas variée de manière significative avec la substitution du Zn par le Mn et s'est par contre améliorée par la substitution de Zn par le Cd dans les films $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$.

Mots clés : $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, Spray Pyrolyse, Absorbeurs, Films Minces, Cellules Solaires.

Abstract: In this work, we have investigated the effect of the substitution of zinc by manganese and/or cadmium on physical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), a low cost and non-toxic absorber material that has attracted great attention for photovoltaic applications. In this purpose, $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ et $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) thin films were deposited at 350 °C on glass substrates by spray pyrolysis method and characterized from point of view structural, optical, morphological and electrical by using XRD (X-Ray Diffraction), Raman spectroscopy, UV-Visible spectroscopy, SEM (Scanning Electron Microscope), and the four point probe technique respectively. XRD analysis of the prepared thin films showed the formation of the kèsterite phase of CZTS and the stannite phase of CMTS and CCTS. In $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ films, a secondary phase of $\text{Cu}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$ was detected in the films prepared with x equal to 0.6, 0.8 and 1, while in $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ films, a secondary phase of Cu_2S was detected in the sample prepared with $x = 0.5$. Optical characterization by UV-Visible spectrometry has shown the good absorbance of the films in the visible range. In $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ films, the optical band gap increased from 1.34 to 1.68 eV with the increase of x and decreased from 1.5 to 1.21 eV in $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ films with increasing of x. SEM analysis has shown that the grain size in $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SnS}_4$ films has not changed significantly with the substitution of Zn by Mn and ameliorated by the substitution of Zn by Cd in $\text{Cu}_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnS}_4$ films.

Keywords: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, Spray Pyrolysis, absorber, thin films, solar cells.