

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau 1 : Valeurs calculées de la bande interdite pour les structures kësterite et stannite ... | 19 |
| Tableau 2 : Propriétés morphologiques des films minces de CZTS préparés..... | 36 |
| Tableau 3 : Résistivité électrique en courant continu (ρ), concentration de trous (p) et mobilité de trous (μ) des couches minces de CZTS préparées..... | 40 |
| Tableau 4 : Comparaison des résultats de la simulation avec les données de la structure de base..... | 45 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure I 1: Présentation énergétique de l'effet photovoltaïque | 3 |
| Figure I 2 : Schéma de la structure CZTS étudiée : Conception de référence (CdS/CZTS)..... | 5 |
| Figure I 3 : Représentation énergétique d'un semi-conducteur intrinsèque | 6 |
| Figure I 4: Structure atomique d'un cristal de silicium..... | 7 |
| Figure I 5 : Dopage de type N | 8 |
| Figure I 6 : Dopage de type P..... | 9 |
| Figure I 7: la jonction P-N..... | 9 |
| Figure I 8 : Structure et diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque | 10 |
| Figure I 9: Structure cristallines de Cu ₂ ZnSnS ₄ : (a)Kësterite (b) Stannite | 17 |
| Figure II 1: Précurseurs de la CZTS..... | 22 |
| Figure III 1 : Motifs XRD de films minces de CZTS utilisant la MEA et la DEA comme stabilisateurs, déposés (a) 3 fois, (b) 5 fois et (c) 7 fois..... | 27 |
| Figure III 2 : Micrographies MEB en coupe transversale des couches minces de CZTS préparées par la MEA (a, c, e) et DEA (b, d, f) comme stabilisateur, déposées 3 (a, b), 5 (c, d) et 7 fois (e, f). | 29 |
| Figure III 3 : Variation de l'épaisseur (μm) des films avec la MEA et DEA comme stabilisateur en fonction du nombre de dépôts..... | 30 |
| Figure III 4 : Morphologie de surface des couches minces de CZTS synthétisées par la MEA comme stabilisateur, déposées 3 (a, b, c), 5(d, e, f) et 7 fois (g, h, i) à trois amplifications différentes..... | 31 |
| Figure III 5 : Morphologie de surface des couches minces de CZTS synthétisées par la DEA comme stabilisateur, déposées 3 (a, b, c), 5(d, e, f) et 7 fois (g, h, i) à trois amplifications différentes..... | 32 |
| Figure III 6 : Spectres EDX pour les échantillons ; (a) M3, (b) D3, (c) M5, (d) D5, (e) M7 et (f) D7..... | 33 |
| Figure III 7 : Cartographie du rapport Zn/Sn en fonction du rapport Cu/(Zn+Sn) pour les échantillons préparés..... | 34 |
| Figure III 8 : Les images AFM pour les films minces de CZTS préparée par la MEA et la DEA comme stabilisateur ; (a) M5, (b) M7, (c) D5 et (d) D7. [75 | 35 |

| | |
|--|----|
| Figure III 9 : Spectres de transmission et de réflexion des rayons UV (figure en médaillon) pour les couches minces de CZTS préparées | 37 |
| Figure III 10 : Parcelles de $(\alpha h\nu)^2$ contre $h\nu$ pour les échantillons (a) M5, (b) M7, (c) D5 et (d) D7. | 38 |
| Figure III 11 : La mobilité des trous μ en fonction de la concentration des trous libres p des couches minces de CZTS à 300 K. Nos données sont recueillies des données expérimentales auprès de diverses sources. La ligne continue indique le résultat calculé à l'aide de l'équation 4..... | 41 |
| Figure III 12 : Validation du modèle proposé en montrant les mesures des courbes J-V simulées et expérimentales ainsi que les paramètres de sortie associés pour une cellule solaire typique de CZTS. | 44 |
| Figure III 13 : (a) La cellule solaire de CZTS modélisée avec la D5 comme couche absorbante et (b) les courbes J-V calculées pour la cellule solaire avec la D5 et D7 comme couche absorbante par rapport à la structure de base. | 44 |
| Figure III 14 : Le taux de production/recombinaison calculé en fonction de la distance pour la cellule solaire avec (a) comme structure de base, (b) D5 comme couche absorbante et (c) D7 comme couche absorbante..... | 46 |

LISTE DES ABREVIATIONS

- μ : Mobilité des porteurs de charges
Al : Aluminium
BC : Bande de conduction
BV : Bande de valence
CdS : Sulfure de cadmium
CdTe : Tellure de cadmium
CIGS : Copper indium gallium selenide : disélénure de cuivre et d'indium
Cu : Cuivre
DEA : Diéthanolamine ($\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$)
Eg : Energie de gap
 J_n : Densité du courant des trous
 J_p : Densité du courant des électrons
MEB : Microscope électronique à balayage
MEA : Monoéthanolamine ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$)
Mo : Molybdène
 p : Concentration des trous
PV : Panneaux photovoltaïque
SLG : Soda lime glass : verre sodocalcique
TCO : Transparent conducting oxyde : Oxyde conducteur transparent
Zn : Zinc
 ZnO : Oxyde de zinc
 ZnS : Sulfure de zinc
 α : Coefficient d'absorption
 ρ : Résistivité électrique
DRX : Diffraction à rayon X
MFA : Microscope à force atomique
EDX : Rayon X à dispersion d'énergie

TABLES DES MATIERES

| | |
|---|-----|
| DEDICACE..... | I |
| REMERCIEMENTS | II |
| LISTE DES TABLEAUX..... | III |
| LISTE DES FIGURES | IV |
| LISTE DES ABREVIATIONS..... | VI |
| TABLES DES MATIERES | VII |
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1 |
| CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CELLULES SOLAIRES A BASE DE CZTS..... | 3 |
| I.1.Introduction : | 3 |
| I.2.Effet photovoltaïque : | 3 |
| I.3.Les cellules solaires : | 4 |
| I.3.1. Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque | 4 |
| I.3.2. Structure..... | 5 |
| I.3.3. Semi-conducteurs intrinsèques | 6 |
| I.3.4. Semi-conducteurs extrinsèques ou dopé..... | 6 |
| I.4.Principe de Fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque PV : | 10 |
| I.5.Les différentes filières photovoltaïques : | 11 |
| I.5.1. Cellules de 1 ^{ère} génération : | 11 |
| I.5.2. Cellules de 2ème génération : Couches minces (Thin film) ou silicium amorphe.... | 12 |
| I.5.3. Cellules de 3 ^{ème} génération : | 13 |
| I.6.Structure d'une cellule à base du substrat (SGL)/Mo/CZTS/CdS/ZnO : Al | 15 |
| I.6.1. Le Substrat : | 15 |
| I.6.2. Le molybdène (Mo):..... | 16 |
| I.6.3. La couche absorbante : | 16 |
| I.7.Couche tampon : | 19 |

| | |
|---|----|
| I.8.Couche Fenêtre : | 19 |
| CHAPITRE II : METHODE DE DEPOT | 21 |
| I.9.Introduction : | 21 |
| I.10.Méthode de sulfuration sol-gel | 21 |
| I.10.1.Concept de la méthode de sulfuration sol-gel | 21 |
| I.10.2.Solution de revêtement | 22 |
| I.11.Les avantages et les inconvénients du sol gel | 24 |
| I.11.1.Les avantages | 24 |
| I.11.2.Les inconvénients | 24 |
| CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS | 26 |
| I.12.Introduction | 26 |
| I.13.Etude expérimentale | 26 |
| I.14.Simulation Numérique | 42 |
| CONCLUSION GENERALE | 48 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 49 |

INTRODUCTION GENERALE

L'énergie solaire est une alternative aux combustibles fossiles. Les technologies de production d'électricité à base d'énergie solaire connaissent un développement soutenu depuis une vingtaine d'années. Ce développement est lié à un fort engouement pour les énergies renouvelables dans un contexte mondial de réduction des émissions de gaz à effet de serre. C'est la raison pour laquelle le parc photovoltaïque (PV) ne cesse de se développer un peu partout dans le monde. Il est la conséquence de politiques volontaristes mises en place par les pouvoirs publics dans de nombreux pays dès la fin des années 90. Le déploiement à grande échelle de ces technologies a conduit, ces dernières années, à des baisses substantielles de coût de production et à des progrès remarquables sur le plan des performances en raison d'efforts de recherche très importants en forte synergie avec l'industrie. Cette situation augure de belles perspectives pour l'avenir de ces filières à moyen et long terme.

Le matériau quaternaire $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) fait l'objet d'une attention croissante depuis quelques années. Celui-ci est considéré en tant que matériau prometteur dans la fabrication et l'amélioration de la couche absorbante des cellules solaires. Il est constitué d'éléments abondants sur la croûte terrestre en comparaison aux éléments des matériaux CIGS et CdTe, possède une largeur de bande interdite se rapprochant de celle qui permet une absorption optimale (1.4-1.6 eV), un haut coefficient d'absorption optique (10^4 cm^{-1}) et une toxicité extrêmement faible. Dans un même temps, dans l'optique d'une réduction des coûts de fabrication, un nouveau procédé, appelé voie chimique sol gel, a été développé. La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques.

Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tels que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application.

Nous avons choisi les couches minces de CZTS grâce à leurs différentes propriétés: fabrication à faible cout de produit, diversité électrique et optique et une température de dépôt basse.

Ce travail comporte trois parties

Dans un premier temps, nous présentons une étude bibliographique concernant l'état d'avancement des recherches sur les cellules photovoltaïques à base de CZTS, les différentes filières photovoltaïques, la structure d'une cellule à base du substrat (SLG)/Mo/CZTS/CdS/ZnO : Al, la couche tampon et la couche fenêtre.

Nous allons ensuite parler de la technique d'élaboration sol gel.

Enfin, nous analyserons, discuterons des résultats obtenus sur les couches minces de CZTS.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES CELLULES SOLAIRES A BASE DE CZTS

I.1. Introduction :

L'énergie solaire est une source d'énergie attractive, elle ne produisent pas d'émissions nocives. Le rayonnement solaire reçu par la terre représente plus de 10000 fois la consommation mondiale. Il s'agit donc d'une énergie abondante, renouvelable, qui pourrait parfaitement couvrir la totalité ou une part importante de nos besoins énergétique du futur. Nous allons décrire le principe de fonctionnement des cellules solaires photovoltaïques. Ensuite nous exposerons la structure d'une cellule à base du substrat et afin celle de la couche tampon et de la couche fenêtre

I.2. Effet photovoltaïque :

L'énergie photovoltaïque (PV) est la transformation directe de l'énergie solaire en énergie électrique. Contrairement à l'énergie solaire passive, qui utilise les éléments structuraux d'un bâtiment pour mieux le chauffer (ou le refroidir), et de l'énergie solaire active, qui utilise un caloporteur (liquide ou gazeux) pour transporter et stocker la chaleur du Soleil (on pense au chauffe-eau), l'énergie photovoltaïque n'est pas une forme d'énergie thermique. Elle utilise une photopile pour transformer directement l'énergie solaire en électricité.

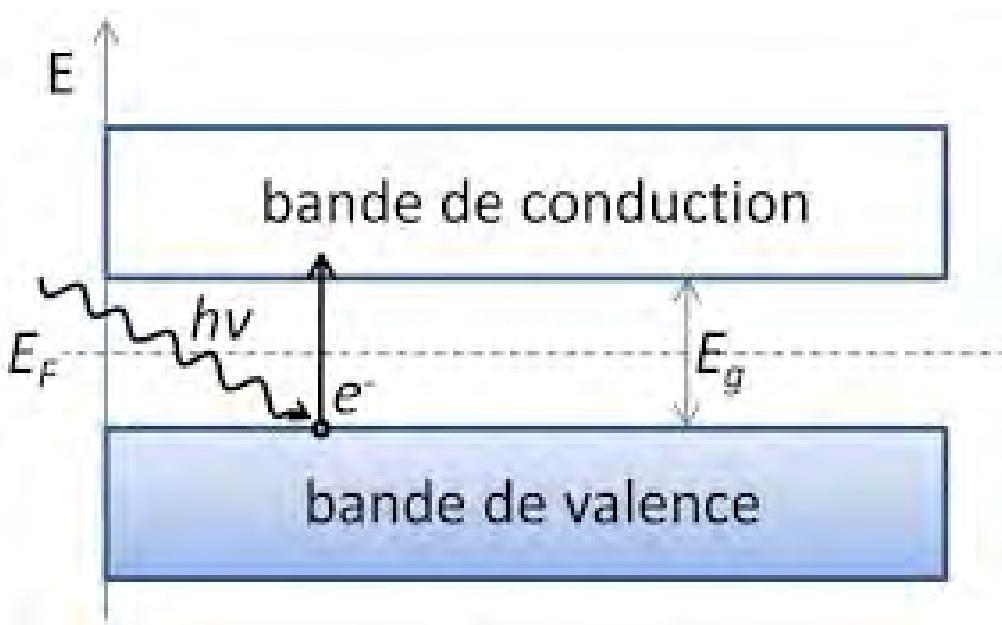


Figure I 1: Présentation énergétique de l'effet photovoltaïque

I.3. Les cellules solaires :

I.3.1. Avantages et inconvénients de l'énergie photovoltaïque

La technologie photovoltaïque présente un grand nombre d'avantages et d'inconvénients [1].

★ Les avantages

- Une haute fiabilité ; les modules sont garantis pendant 25 ans par la plupart des constructeurs.
- Elle ne comporte pas de pièces mobiles, qui la rendent particulièrement appropriée aux régions isolées. C'est la raison de son utilisation sur les engins spatiaux.
- Le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers.
- Leurs coûts de fonctionnement sont très faibles vu les entretiens réduits et ils ne nécessitent ni combustible, ni transport, ni personnel hautement spécialisé.

★ Les inconvénients

Le système photovoltaïque présente toutefois des inconvénients [1].

- La fabrication du module photovoltaïque relève de la haute technologie et requiert des investissements d'un coût élevé.
- L'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions.
- Le rendement réel de conversion d'un module est faible (la limite théorique pour une cellule au silicium cristallin est de 28 %).
- Enfin, lorsque le stockage de l'énergie électrique sous forme chimique (batterie) est nécessaire, le coût du générateur photovoltaïque est accru.

I.3.2. Structure

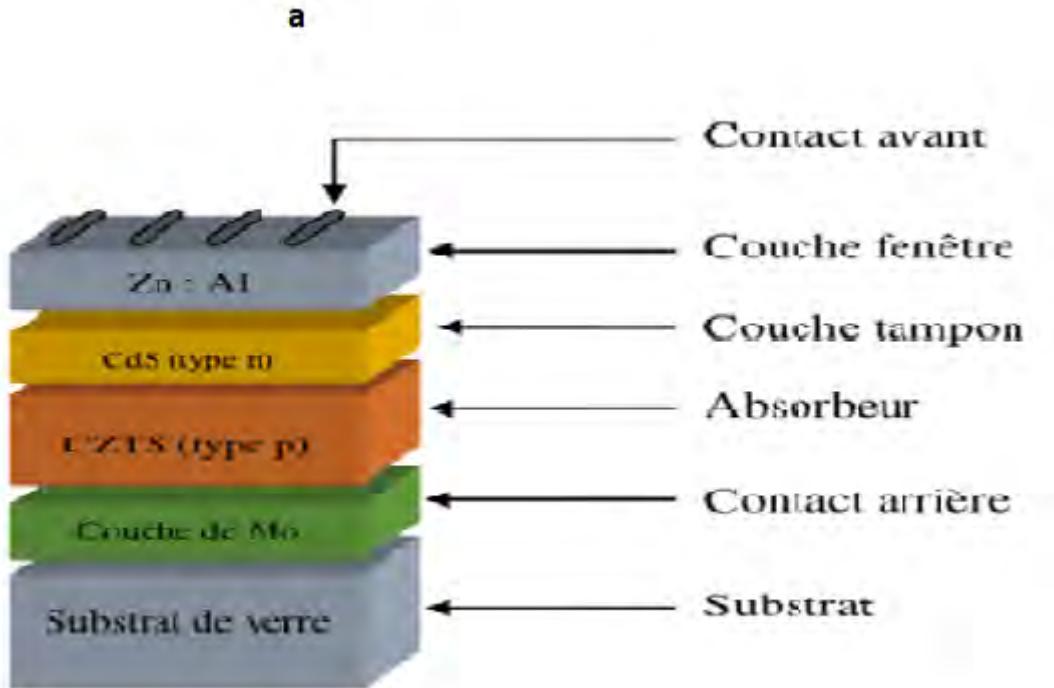


Figure I 2 : Schéma de la structure CZTS étudiée : Conception de référence (CdS/CZTS) [2].

Cette figure montre la structure des cellules solaires utilisées dans cette étude. La structure commence par une couche de verre sodocalcique qui est utilisée comme substrat. La couche de molybdène (Mo) est déposée sur le substrat par la technique d'évaporation par faisceau d'électrons. Suivi d'une couche absorbante CZTS de $2.5 \mu\text{m}$ d'épaisseur qui est utilisée pour absorber la plupart des photons incidents afin de produire des paires électron-trou. La couche tampon CdS d'épaisseur $0.05 \mu\text{m}$ dopée est déposée sur la couche absorbante pour assurer l'alignement de la bande avec l'absorbeur CZTS. Par la suite, une couche fenêtre d'oxyde de zinc (ZnO) de $0.12 \mu\text{m}$ d'épaisseur, moins coûteuse et très disponible, est utilisée pour améliorer la diffusion de la lumière. Il permet essentiellement l'utilisation efficace de la lumière du soleil en maximisant le nombre de photons incidents dans les couches tampons et absorbantes [3]. La variante la plus courante est le ZnO dopé Al (AZO) qui est très conducteur et très transparent dans la région spectrale visible (VIS) [4,5]. L'utilisation de la couche de contact AZO réduit la quantité de lumière pouvant être utilisée pour une conversion d'énergie efficace dans les cellules solaires à film mince à base d'absorbeur $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ à faible bande interdite, par exemple $\leq 1,2 \text{ eV}$.

I.3.3. Semi-conducteurs intrinsèques

Les semi-conducteurs sont des matériaux ayant des propriétés intermédiaires entre les isolants et les conducteurs. Il a des corps qui ont une résistivité intermédiaire comprise entre 1.10^3 et 1.10^{-6} S/cm, on les appelle des semi-conducteurs.

Dans les semi-conducteurs, le gap assez faible permet à des porteurs de passer dans la bande de conduction simplement grâce à leur énergie d'agitation thermique, ainsi le semi-conducteur "intrinsèque" en tant que mauvais conducteur ou mauvais isolant a lui une conductivité qui augmente avec la température. En effet un semi-conducteur intrinsèque est un semi-conducteur non dopé, c'est à dire qu'il contient peu d'impuretés (atomes étrangers) en comparaison avec la quantité de trous et d'électrons générés thermiquement.

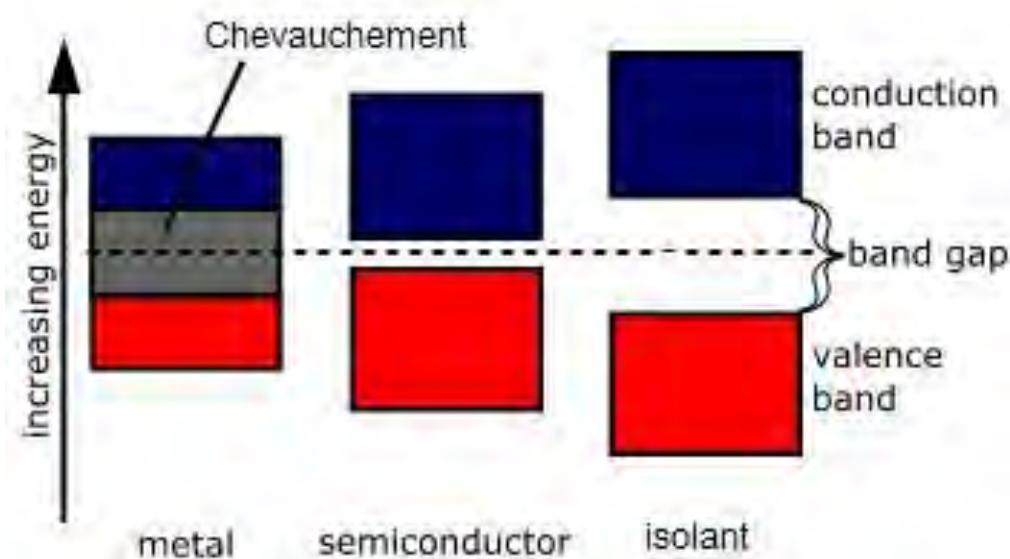


Figure I 3 : Représentation énergétique d'un semi-conducteur intrinsèque [6].

I.3.4. Semi-conducteurs extrinsèques ou dopé

La conductivité électrique des semi-conducteurs augmente par addition d'impuretés dans sa structure. Le semi-conducteur le plus courant est à base de silicium Si, un élément

chimique le plus souvent associé à l'oxygène dans la silice SiO₂, donc très abondant dans la nature. La figure 6 montre comment se font les liaisons dans un cristal de silicium

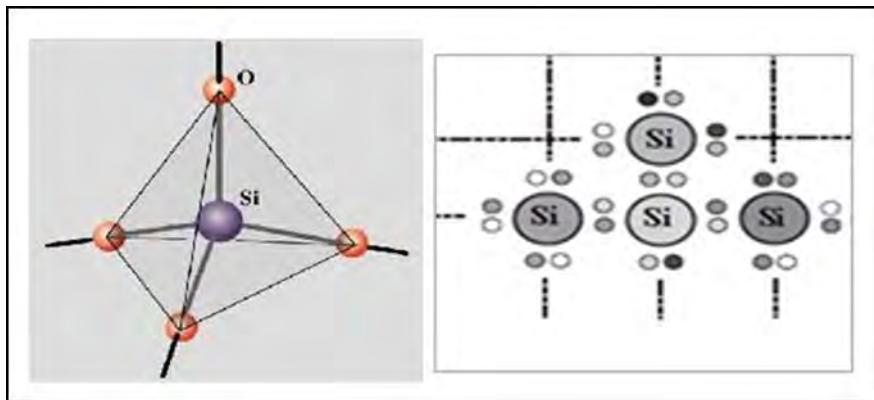


Figure I 4: Structure atomique d'un cristal de silicium. [7]

Chaque Si comporte 4 électrons périphériques, appelés électrons de valence, et chacun de ses quatre voisins apporte un électron à mettre en commun pour créer quatre liaisons avec ses plus proches voisins. Il y a donc huit électrons externes autour de chaque Si (configuration stable).

Le principe est ensuite d'utiliser les éléments voisins dans la classification périodique, comme le phosphore P et le bore B, qui ont respectivement un électron périphérique en plus et un électron périphérique en moins que le silicium.

I.3.4.1. Semi-conducteur de type N :

Pour un dopage de type N, il faut augmenter la densité en électrons dans le semi-conducteur intrinsèque.

Dans le cas du silicium Si, ou du germanium Ge, qui sont tétravalents, on ajoute des atomes d'un élément pentavalent, comme le phosphore P, l'arsenic As ou l'antimoine Sb. Ces atomes, insérés dans le réseau cristallin, formeront quatre liaisons covalentes avec quatre atomes de silicium, le cinquième électron de la couche de valence restant libre. Cet électron qui n'est que très faiblement lié à l'atome va se placer sur un niveau énergétique plus près de la bande de conduction. Il lui suffira d'acquérir une faible énergie supplémentaire ($\Delta E \approx 0,01$ eV) pour accéder à cette bande [8].

De ce fait, le matériau possède une meilleure conductivité électrique. Ces électrons libres ne créent pas de trous dans le réseau, le nombre total d'électrons est donc supérieur au nombre de trous.

Les électrons sont les porteurs majoritaires et les trous les porteurs minoritaires. Les atomes dopants sont appelés atomes donneurs.

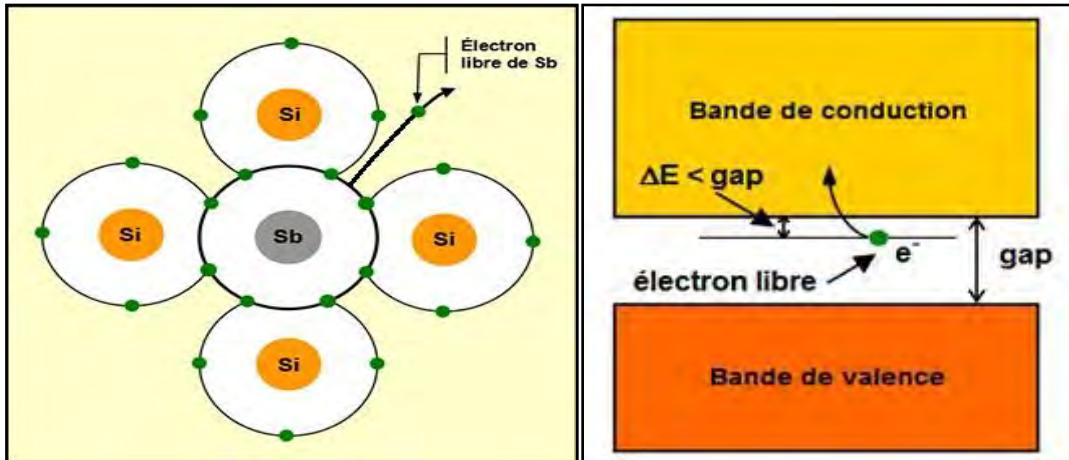


Figure I 5 : Dopage de type N

I.3.4.2. Semi-conducteur de type P

Pour ce dopage il faut augmenter la densité en trous dans le semi-conducteur intrinsèque. Dans le cas du silicium Si, ou du germanium Ge, qui possèdent quatre électrons de valence, on ajoute des éléments trivalents comme le gallium Ga, le bore B, l'aluminium Al ou l'indium In. Il leur manque un électron pour compléter les quatre liaisons covalentes avec les atomes de silicium voisins.

Un trou est créé dans la structure. Ce trou crée un nouveau niveau d'énergie voisin de la bande de valence ($\Delta E \approx 0,05$ eV), accessible plus facilement aux électrons. Il peut être rempli par un électron d'un autre atome de silicium, qui à son tour libère un trou et ainsi de suite (figure ci-dessous) [8]. Le matériau devient ainsi conducteur de l'électricité. Comme au final le nombre de trous dépasse le nombre d'électrons, les trous sont donc les porteurs majoritaires et les électrons les porteurs minoritaires.

Les atomes dopants sont appelés atomes accepteurs.

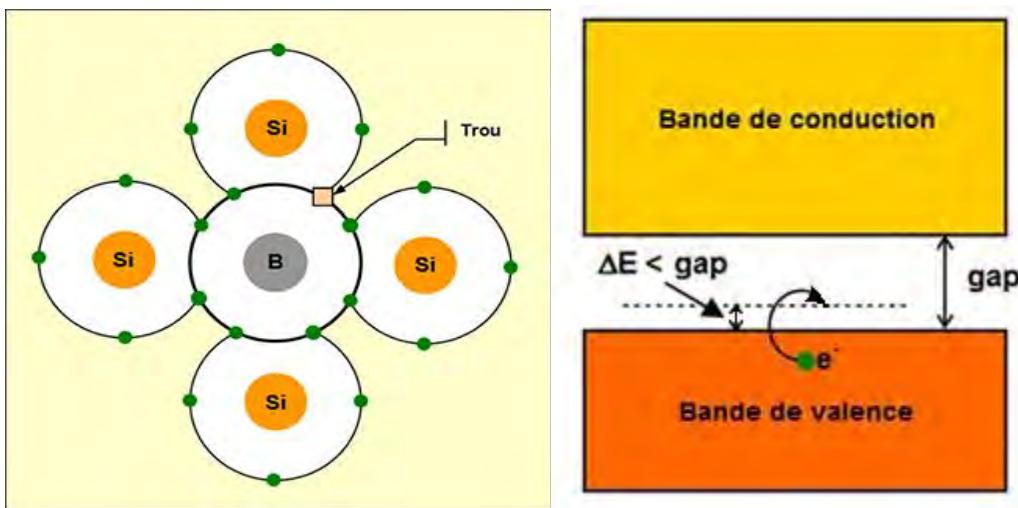


Figure I 6 : Dopage de type P.

I.3.4.3. La jonction P-N

Si une partie d'un semi-conducteur est dopée n et l'autre p les deux étant séparées par un plan dit de jonction, les charges électriques mobiles de la zone n sont les électrons (majoritaires) et les charges fixes celles de l'élément dopant (phosphore par exemple); inversement, dans la zone p les trous positifs (absences d'électrons) sont mobiles et les électrons du dopant (B par exemple) sont fixes.

En absence de tension électrique extérieure, les charges mobiles migrent vers le plan de jonction (où elles se recombinent : figure I.7), laissant derrière elles des charges fixes. Ces dernières sont la source d'un champ électrique intense, dirigé de n vers p, repoussant les charges mobiles éventuelles vers les deux extrémités : la région voisine du plan de jonction est alors désertée par les charges mobiles.

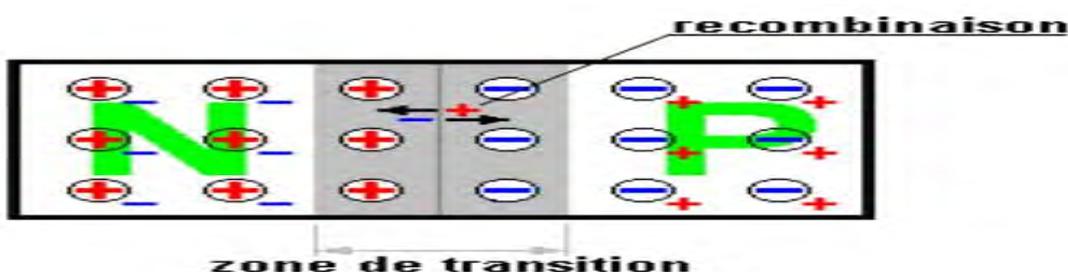


Figure I 7: la jonction P-N

I.4. Principe de Fonctionnement d'une cellule solaire photovoltaïque PV :

La cellule solaire est une photodiode à jonction PN de grande surface qui génère un signal électrique sans l'aide d'une source d'énergie auxiliaire. Lorsque les photons issus du soleil frappent la cellule, certains sont réfléchis et d'autres sont transmis ou absorbés dans la cellule solaire, seuls les photons absorbés participent à l'effet photoélectrique. La conversion photovoltaïque met en jeu trois phénomènes physiques, intimement liés et simultanés :

- L'absorption de la lumière dans le matériau,
- Le transfert d'énergie des photons aux charges électriques,
- La collecte des charges.

Il est donc clair que les matériaux constituant une cellule solaire doivent avoir des propriétés optiques et électriques spécifiques pour permettre la conversion photovoltaïque. Dans le but de collecter les paires électron-trou générées, un champ électrique permettant de dissocier les pairs électrons /trou créés est nécessaire. Pour cela on utilise le plus souvent une jonction PN. Le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques est illustré sur la figure I.8.

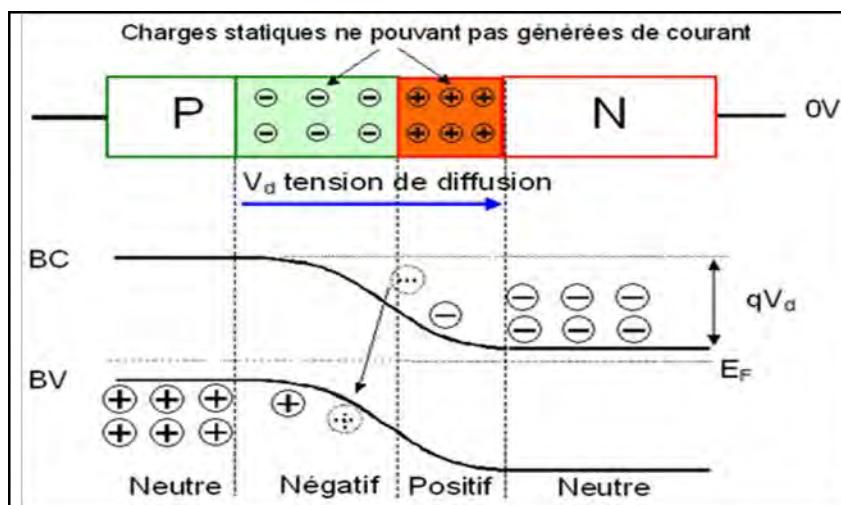


Figure I 8 : Structure et diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque[6].

Les photons incidents génèrent des paires électron-trou dans les régions de type N et P et dans la zone de charge d'espace. Les paires électron-trou générées se comportent différemment suivant la région :

- Dans la zone N et P, les porteurs minoritaires diffusent. Ce qui atteint la zone de charge d'espace sont propulsés par le champ électrique vers la zone P (pour les trous) et vers la zone N (pour les électrons) où ils seront majoritaires. Ce transport de porteurs de charges engendre un photocourant de diffusion.
- Dans la zone de charge d'espace, les paires électron-trou photogénérées vont être entraînées par le champ électrique vers la région N (électrons) et la région P (trous). Ce déplacement des photoporteurs donne naissance à un photocourant de génération. Ces deux contributions ensemble ont pour résultat de donner un photocourant total I_{ph} . C'est un courant de porteurs minoritaires. Il est proportionnel à l'intensité lumineuse [9].

I.5. Les différentes filières photovoltaïques :

Les cellules solaires sont divisées en différentes générations, parmi lesquelles :

I.5.1. Cellules de 1^{ère} génération :

Cette génération est constituée de silicium cristallin (c-Si). Le silicium est actuellement le matériau le plus utilisé pour fabriquer des cellules photovoltaïques. Il peut être préparé sous forme de monocristaux (silicium monocristallin, mono c-Si) ou de silicium polycristallin (poly c-Si).

I.5.1.1. Le Silicium mono cristallin (mono c-Si)

Le silicium monocristallin représente 80% du marché du silicium avec un bon rendement de 26.7 % [10]. Il est composée d'un seul cristal divisé en deux couches et présente des avantages tels que : stabilité à long terme, une mobilité élevée des porteurs de charge et une forte absorption spectrale lui permettant d'atteindre des rendements de conversion relativement bons. IL représente actuellement 85 % de l'ensemble des installations solaires dans le monde. Néanmoins, il présente certains inconvénients tels que : fabrication coûteuse et énergivore, poids élevé et est de caractère rigide. De plus, les phénomènes d'échauffement apparaissant lors

de son fonctionnement provoquent une diminution sensible de son rendement de conversion énergétique.

I.5.1.2. Le Silicium poly cristallin (poly c-Si)

Ce matériau est fabriqué principalement à partir de sources de matériaux moins raffinées par des procédés de solidification. Le produit final est sous forme de lingot polycristallin qui sera découpé à l'aide d'une scie à fil. Son rendement est donc légèrement inférieur à celui des cellules monocristallines et est de 21.9 % [11]. Il présente l'avantage d'utiliser moins de matériaux que le silicium monocristallin.

La production de cellules à partir du silicium est coûteuse car elle nécessite d'excellents matériaux de qualité en grande quantité. Elle demande l'utilisation de nouvelles approches technologiques afin de réduire le coût de production tout en augmentant le rendement de conversion. Depuis quelques années une filière dite couches minces attire un grand intérêt à la communauté scientifique.

I.5.2. Cellules de 2ème génération : Couches minces (Thin film) ou silicium amorphe

Dans cette génération de cellules, les plus courantes sont : le silicium amorphe (a-Si), le tellurure de cadmium (CdTe) et le disélénure de cuivre-indium et de gallium (CIGS).

I.5.2.1. Cellules de silicium amorphe

Les cellules à base de silicium amorphe ne possèdent pas de structure cristalline.

L'inconvénient majeur de ces films minces est la dégradation significative de leur efficacité de conversion une fois exposés au soleil (d'environ 15 à 35%). Leur stabilité peut être améliorée en utilisant des couches plus minces. Mais cela réduit considérablement l'absorption de la lumière ainsi que l'efficacité de conversion. Le rendement de ces panneaux est moins bon que celui des technologies polycristallines ou monocristallines. Cependant, son coût de production est bien plus bas, malheureusement son rendement actuel n'est que 6 à 9 %. Cette technologie utilise des couches très minces de silicium appliquées sur du verre, du plastique souple ou du métal, par un procédé de vaporisation sous vide [12]. Ces cellules sont généralement utilisées dans des appareils portables, calculettes, etc.

I.5.2.2. Cellules de film mince de CdTe

Les cellules au tellurure de cadmium présentent une efficacité de conversion assez élevée d'environ 21% [13]. Ce qui explique probablement leur succès actuel. Le tellurure de cadmium est employé comme semi-conducteur dopé de type P. L'emploi de ce dernier procure plusieurs avantages aux cellules : seuls 1 à 8 µm de CdTe suffisent pour absorber une grande quantité de lumière. Son inconvénient est lié à la présence du Cd, qui est un matériau toxique pour l'homme et l'environnement.

I.5.2.3. Cellules de film mince de CIGS

Les cellules à base de Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) sont parmi les plus efficaces de la filière à couches minces. Leur intérêt 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 1eV (CuInSe₂ pur) à 1,68eV (CuGaSe₂ pur) [14]. Cependant sa faible bande interdite qui est un peu éloignée de la partie la plus intense du spectre solaire limite le rendement de la photopile et pour augmenter cette valeur, le gallium est substitué avec l'indium en formant le composé Cu (In, Ga) Se₂ qui est devenu le matériau le plus répandu de cette filière avec un rendement de 21.7% [15]. Cependant elles ont un rendement global plus faible en ce qui concerne les cellules commercialisées, rendement moindre sous éclairement direct, diminution de performance avec le temps plus importante et une durée de vie moins grande que les cellules cristallines.

I.5.3. Cellules de 3^{ème} génération :

Cette génération comprend les nouveaux types de cellules solaires, qui sont les cellules solaires à base de composés moléculaires dites organiques hybrides. Leur abondance, leur faible coût et leur technique de conception simple ont rendu cette technologie très attractive. Ces rendements et la stabilité sont encore faibles, comparer aux deux générations

On en distingue trois catégories :

I.5.3.1. Cellules organiques :

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

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

Apparues dans les années 1990, leur technologie a pour but de réduire le coût de production de l'électricité. Ces cellules bénéficient du faible coût des semi-conducteurs organiques et des simplifications potentielles dans le processus de fabrication. Elles offrent la perspective d'une production en continu (rouleau à rouleau) qui pourrait réduire drastiquement le prix de revient des panneaux solaires. Leur inconvénient est lié à la non maîtrise de la longévité des panneaux

I.5.3.2. Cellules de Grätzel

Ces cellules dites à colorant sont développées en 1991 par le chimiste suisse Michael Grätzel [16], qui eut l'idée de réaliser un dispositif s'inspirant de la photosynthèse des plantes. Leur principe de fonctionnement consiste à capter les photons à l'aide de sensibilisateurs fixés sur des nanoparticules semi-conductrices à une électrode, le tout baigné dans un électrolyte et encapsulé par une seconde électrode.

I.5.3.3. Les cellules à pérovskites :

Cette génération de cellule telle que les pérovskites hybrides sont de nouveaux matériaux formés d'une partie organique et d'une autre inorganique. Ces cellules ont fait officiellement leur entrée dans le monde du photovoltaïque en 2012 avec un rendement de 12%, ensuite le rendement a cru rapidement pour atteindre 20% en 2015 [17]. L'immense intérêt de l'utilisation de ces pérovskites hybrides est dû à leur combinaison unique de propriétés qui sont essentielles pour un rendement photovoltaïque (PV) élevé lié à notre vie quotidienne :

- (1) une bande directe accordable par un choix approprié de métaux [18,19], d'halogènes [20] et de cations organiques [21] ;
- (2) par rapport aux polymères organiques, elles ont un coefficient diélectrique élevé, ce qui entraîne une énergie de liaison d'exciton minuscule (20meV) [22], des longueurs de diffusion importantes et des durées de vie [23,24] ;
- (3) un processus de mise en solution à basse température [25-26] ;
- (4) une absorption fiable dans le spectre visible [27].

Cependant, les cellules solaires à base de pérovskite sont actuellement confrontées à plusieurs problèmes qui entravent leur commercialisation à grande échelle liés:

- (1) la toxicité des atomes de plomb (Pb),
- (2) la stabilité à long terme,
- (3) la synthèse sans effort,
- (4) le recyclage du matériau.

Le rendement élevé de conversion d'énergie est atteint grâce à une technique de dépôt sous vide en une seule étape.

I.6. Structure d'une cellule à base du substrat (SGL)/Mo/CZTS/CdS/ZnO : Al

I.6.1. Le Substrat :

Les substrats sont des supports permettant la tenue mécanique des différentes couches dont l'empilement est de quelques millimètres d'épaisseur. Ils peuvent être rigides ou souples : verre, métaux, polymères, etc. Pour les cellules solaires à base de CZTS, le substrat le plus largement utilisé est le verre sodocalcique. 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. Parmi ces critères, nous pouvons citer sa rigidité, son coefficient de dilatation qui n'est pas loin de celui de CZTS, sa température maximale d'utilisation qui s'adapte aux procédés d'élaboration du matériau absorbeur et son état de surface qui est parfaitement lisse. En dehors de ces critères, le substrat SLG agit, lors de l'étape de recuit, comme source de sodium (Na) qui diffuse vers la couche de CZTS via le contact arrière de molybdène. Cette diffusion de Na a un effet bénéfique qui consiste à la diminution de la résistivité jusqu'à deux ordres de grandeur. Cependant le substrat SLG présente quelques avantages et inconvénients qui sont :

Avantages :

- Il permet d'éviter la fissuration et le décollement de ce dernier lors de la variation de la température, ainsi que son faible cout.
- Il a une faible épaisseur ~1mm, de dimension (15*20mm²)

Inconvénients :

- Sa fragilité et sa tenue en température limitée par sa faible température de transition vitreuse comprise entre 550 °C et 600 °C
- Son coût et son poids élevés pose aussi un peu de souci.

I.6.2. Le molybdène (Mo):

Le molybdène (Mo) est la grande préférence pour l'utilisation de l'électrode de contact arrière du photovoltaïque à couche mince. Il a une bonne stabilité aux températures de traitement, une faible résistance de contact avec la couche absorbante. Le molybdène (Mo) a un aspect argenté et son point de fusion est le sixième le plus élevé de tous les éléments. Sa résistivité est d'environ $5 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ [28-29]. Il est déposé sur du verre sodocalcique (SLG) par des techniques sous vide telles que l'approche par canon à électrons et la technique de pulvérisation cathodique à faible coût [29-30].

Les avantages :

- Faible résistivité avec la couche absorbante
- Grande stabilité
- bon conducteur électrique

Les inconvénients :

- Matériel cher
- cout de matière première est élevé

I.6.3. La couche absorbante :

Le Cu₂ZnSnS₄ avec une bande interdite directe (1,45 eV), coefficient d'absorption optique élevé (10^4 cm^{-1}) et la conductivité électrique de type p est une couche absorbante potentielle de la cellule solaire [31,32]. Elle présente des propriétés telles que :

I.6.3.1. Les propriétés structurales

Dans la plupart des dispositifs, les composés CZTS sont présents dans deux structures cristallines principales, à savoir la Késterite (groupe spatial I4) et la Stannite (groupe spatial

I4 2 m). Les deux structures cristallines sont similaires aux cations situés sur des sites tétraédriques, mais la disposition des atomes de Cu et de Zn le long est différente. Cet empilement est tout à fait identique à la structure du zinc-blende. Selon les prévisions théoriques, l'échantillon de CZTS a généralement une structure kestéritique car la kestérite a une énergie de formation plus faible que la stannite et est donc thermodynamiquement plus stable que la stannite. La structure cristalline et les arrangements atomiques des structures kesterite et stannite sont illustrés à la figure I.9. Les deux structures ont huit atomes par cellule primitive avec une symétrie tétragonale centrée sur le corps, seule la distribution des cations étant différente [33].

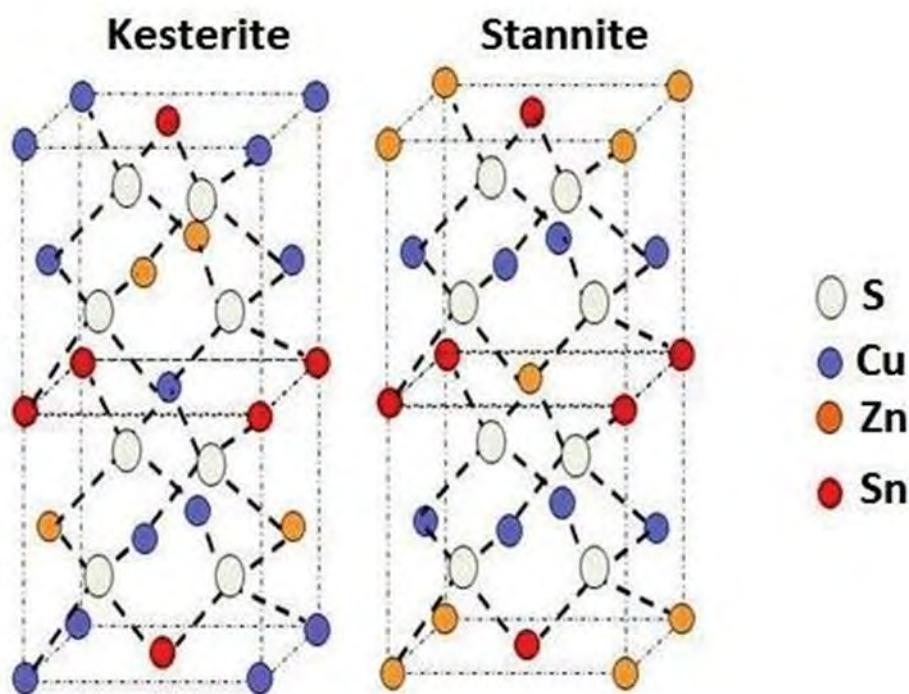


Figure I.9: Structure cristallines de Cu_2ZnSnS_4 : (a)Kësterite (b) Stannite [34]

I.6.3.2. Les propriétés Electriques :

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

résiduel est intrinsèque et inhérent aux défauts cristallins du matériau. Ces défauts sont en majorité des substitutions de cations ou les atomes de cuivre prennent la place des atomes de zinc (Cu_{Zn}) [35]. Ce matériau rencontre les mêmes particularités que les chalcopyrites, des écarts de composition amènent de grandes variations des propriétés électriques. Un apport en soufre relativement faible dans le film permet l'obtention de meilleures performances électriques [36]. Cependant, le soufre a surtout un effet positif lors de son utilisation comme précurseur [37]. Le taux de cuivre souvent très élevé à la surface serait réduit par sa réaction avec le soufre [38].

La plupart des valeurs rapportées de la résistivité des couches minces de CZTS varient de $\sim 10^{-3}$ à $10^1 \text{ cm} \Omega$ [39-40], mais il y a aussi des valeurs de résistivité plus élevées que $10^4 \text{ cm} \Omega$ qui ont été également rapportées [41]. On a rapporté que la concentration des porteurs de charge varie entre 10^{16} cm^{-3} à 10^{21} cm^{-3} [42-43]. Les résultats de mesure de l'effet de hall ont prouvé que la mobilité dans les couches de CZTS a changé simplement de 0,1 à $30 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, alors que la plupart des valeurs éditées étaient dans la gamme de 1 à $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [44-45].

I.6.3.3. Les propriétés Optiques :

Des approches théoriques ont montré que la bande interdite varie en fonction du type de structure dans un échantillon donné. Les calculs de la bande interdite ont donné des valeurs comprises entre 1,49 et 1,56 eV pour la structure de la kësterite et 1,30 1,42 eV pour la structure stannite (voir tableau I.1). La bande interdite pour la structure de la kësterite partiellement désordonnée n'était que de 0,04 eV plus petite que celle de la kësterite ordonnée [46]. Les résultats expérimentaux ont démontré que la bande interdite du CZTS est très sensible à la composition chimique du composé final et des valeurs comprises entre 1,4 et 1,6 eV ont été rapportées [47,48]. Ceci peut être justifié par la présence d'impuretés dans le film qui favorisent les distorsions de la stoechiométrie, et par conséquent, modifient la bande interdite. Il est communément connu que le film mince de CZTS a un coefficient d'absorption supérieur à 10^4 cm^{-1} . Des études ont confirmé qu'en film mince de CZTS de kësterite dérivé de sol gel a un coefficient d'absorption élevé, supérieur à 10^4 cm^{-1} dans la plage de longueurs d'onde ultraviolette-visible – proche de l'infrarouge et que la bande interdite est comprise entre 1,49 et 1,56 eV [49].

Tableau I.1 : Valeurs calculées de la bande interdite pour les structures kësterite et stannite
[50]

| E_g (Kesterite) (eV) | E_g (Stannite) (eV) | Difference (eV) | Reference |
|---------------------------|--------------------------|--------------------|-----------|
| 1.50 | 1.38 | 0.12 | [51] |
| 1.56 | 1.42 | 0.14 | [52] |
| 1.487 | 1.295 | 0.192 | [53] |

I.7. Couche tampon :

Le sulfure de cadmium (CdS) est très utilisé comme couche tampon car il améliore l'interface avec l'absorbeur CZTS et présente une transmission plus élevée dans la région des longueurs d'onde bleues. Il a une bande interdite de 2,42 eV et absorbe les photons de longueur d'onde inférieure à 590 nm couvrant 24% du spectre solaire [54]. Pour obtenir une meilleure performance de la cellule, son épaisseur doit être maintenue autour de 50 nm afin d'en réduire la perte d'absorption [55]. Le rôle de cette couche est d'assurer l'alignement des bandes entre la CZTS, la couche fenêtre et de réduire les défauts et les contraintes interfaciales résultant de la couche fenêtre [56,55]. Cependant, le CdS contient une grande quantité de Cd qui est toxique et produit également une grande quantité de déchets pendant les processus de dépôt. Pour éviter ce problème, un matériau respectueux de l'environnement, le sulfure de zinc (ZnS), peut également être utilisé comme couche de remplacement. Le ZnS a une bande interdite de 3,5 eV, plus élevée que celle du CdS. Ce qui entraîne une moindre absorption des photons de faible longueur d'onde.

I.8. Couche Fenêtre :

L'oxyde d'indium et d'étain (ITO) est considéré comme le matériau de TCO le plus commercialisé et le plus largement utilisé grâce à sa très faible résistivité. Toutefois, la rareté

de l'indium limite sa commercialisation. La recherche d'alternatives, plus abondantes sur terre, est devenue l'objet d'importants efforts industriels et universitaires.

Cependant, l'oxyde de zinc est un oxyde métallique abondant sur terre et est considéré comme un candidat prometteur pour le remplacement de l'ITO grâce à sa large bande interdite directe d'environ 3,37 eV qui le rend très transparent à la lumière visible [56], à son approche de synthèse simple [57], à son respect de l'environnement [58] et à son faible coût [59,60,61]. Malgré ces avantages, la conductivité électrique relativement faible du ZnO [61] limite son utilisation efficace comme électrode dans de nombreux dispositifs tels que les cellules solaires [62-63]. Pour l'améliorer, des dopants extrinsèques de plus petite taille ionique et plus vacants, tels que Al, Ga, In et Sn, sont introduits dans le réseau cristallin de ZnO comme donneurs d'électrons [64-65]. Parmi ces dopants, le ZnO dopé à l'Al (AZO) a montré des caractéristiques prometteuses comme matériau TCO compétitif [66,67,63,68]. Son rôle est à la fois de laisser passer le rayonnement lumineux jusqu'à l'absorbeur et collecter les électrons.

La méthode sol gel est la plus largement utilisée pour déposer cette couche en raison de sa préparation facile et peu coûteuse [69].

Conclusion :

Dans cette partie nous avons décrit un aperçu sur l'historique et le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque. Nous allons ensuite parler des différentes filières PV, leurs caractérisations, la structure d'une cellule solaire, les performances et des avantages et des inconvénients. Enfin on a décrit la couche fenêtre et la couche tampon d'une photovoltaïque en couches minces.

Après cette première partie on va présenter la méthode de dépôt CZTS des cellules solaires photovoltaïques en couches minces.

CHAPITRE II : METHODE DE DEPOT

II.1 Introduction :

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Elle permet de réaliser, dans des conditions dites de chimie douce, des couches minces CZTS constituées d'empilement de nano particules d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tel que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications.

II.2 Méthode de sulfuration sol-gel

II.2.1 Concept de la méthode de sulfuration sol-gel

La méthode sol-gel est généralement basée sur des réactions d'hydrolyse et de polycondensation d'un précurseur moléculaire dans un liquide pour former un réseau d'oxydes [70]. Pour déposer un oxyhydrate par la méthode sol-gel, nous appliquons d'abord une solution sol-gel sur un substrat, puis nous séchons le substrat enduit. On obtient alors une couche d'oxyde en recuisant l'oxyhydrate à l'air. Cependant, les sulfures ne peuvent pas être déposés directement par la méthode sol-gel car la solution de revêtement ne contient des atomes de soufre. Pour obtenir des sulfures, les oxydes déposés doivent absorber des atomes de soufre. Kavanagh a indiqué que des films minces de sulfure de zinc étaient produits à partir de films d'oxyde de zinc obtenus par la méthode sol-gel à partir d'une solution d'alcoxyde de métal dans l'éthanol. Les films d'oxyde de zinc étaient convertis en films de sulfure de zinc par recuit dans une atmosphère contenant de sulfure d'hydrogène [71]. Comme les films de sulfure ne peuvent pas être obtenus directement par la méthode sol-gel, nous avons préparé le CZTS à couches minces par un procédé à deux étapes : (1) des couches précurseurs oxyhydratés sont d'abord déposées par la méthode sol-gel ; et (2) elles sont ensuite sulfurées

II.2.2 Solution de revêtement

Le choix d'une solution appropriée pour le revêtement est très important pour la méthode sol-gel.

Les points suivants doivent être soigneusement respectés.

1. La solution doit contenir du Cu, du Zn et du Sn. Pour obtenir des couches minces de CZTS par le procédé de sulfuration sol-gel, il existe deux options (voir la figure II.1) :
(a) sulfuration d'une monocouche préparée par une solution de revêtement qui contient tous les éléments métalliques ; ou (b) sulfuration des couches empilées préparées par des solutions de revêtement qui ne contiennent qu'un seul élément métallique.

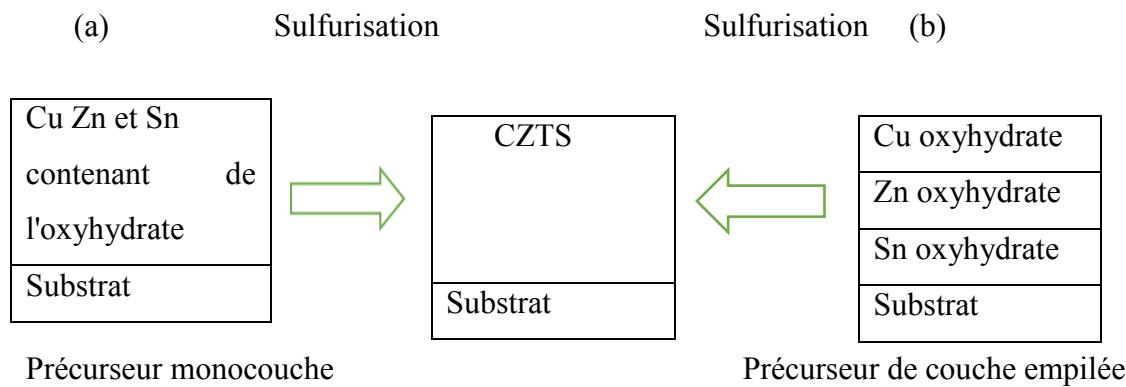


Figure II.1: Précuseurs de la CZTS

Dans le cas (a), la composition chimique des films peut être facile à contrôler car elle reflète la composition chimique des métaux dans la solution. Dans le cas (b), la composition chimique peut être difficile à contrôler car elle dépend de l'épaisseur de chaque couche. Il est donc préférable d'utiliser une solution contenant du Cu, du Zn et du Sn.

2. Toutes les matières premières doivent être complètement dissoutes et l'état dissous doit être maintenu pendant un long temps. S'il y a des précipitations dans la solution, le dépôt des précurseurs devient très difficile et peut entraîner la formation d'impuretés.

3. La solution doit avoir une propriété visqueuse optimale. Si la viscosité de la solution est trop élevée, il devient très difficile d'étaler la solution de manière uniforme.

4. La solution ne doit pas réagir avec un substrat recouvert de Mo. Si la solution érode le revêtement de Mo, qui est généralement utilisé comme électrode de fond pour la cellule solaire de CZTS, le rendement de la cellule est détérioré.

5. Les sources métalliques devraient être peu coûteuses afin de réduire les coûts de fabrication des matériaux des cellules solaires.

6. Une solution à haute concentration doit être préparée ; sinon, il faut déposer la couche de nombreuses fois jusqu'à ce que l'épaisseur requise soit obtenue.

II.2.2.1 Les sources de métaux et un solvant

Une solution de revêtement est préparée conformément aux conditions requises. Il existe de nombreux rapports sur la façon de préparer un oxyde contenant du Cu, Zn ou Sn, tel que le supraconducteur Y-Ba-Cu-O, l'oxyde de zinc et l'oxyde d'indium et d'étain en utilisant la méthode sol-gel [72-73]. Dans de nombreux cas, l'acétate de Cu, de Zn ou le chlorure de Sn sont utilisés comme source de métal et le 2-méthoxyéthanol (2-ME) est utilisé comme solvant. L'acétate de cuivre (II) monohydraté, l'acétate de zinc (II) dihydraté, et chlorure d'étain (II) dihydraté (SnCl_2) sont donc sélectionnés comme sources de métaux. Ces sources ne sont pas chères, les coûts des matériaux de l'acétate Cu, de Zn, et de SnCl_2 sont respectivement de $0,12 \text{ g}^{-1}$, $0,06 \text{ g}^{-1}$ et $0,15 \text{ g}^{-1}$. Le solvant de 2-ME est également peu coûteux, puisqu'il ne coûte que 16 dollars américains le litre.

II.2.2.2 Stabilisateur

Pour obtenir des couches épaisses après quelques cycles de revêtement, une solution à forte concentration d'éléments métalliques (1,75 M) est visée. Les sources métalliques ne sont pas dissoutes en même temps dans le solvant du 2-ME sans stabilisateur. Pour dissoudre complètement les sources métalliques d'acétate de Cu, de Zn, et de chlorure d'étain (SnCl_2) à la fois, il a fallu ajouter au solvant un stabilisateur de monoéthanolamine (MEA) ou d'acétate d'ammonium avec H_2O . L'acétate d'ammonium avec H_2O pourraient dissoudre les sources métalliques. Cependant, ces sources métalliques doivent être ajoutées petit à petit au solvant afin d'obtenir une solution à haute concentration (1,75 M). D'autre part, un stabilisateur de MEA

pourrait être utile pour dissoudre facilement les sources métalliques à haute concentration dans le 2-ME. Nous devons utiliser une solution à haute concentration pour obtenir des couches épaisses en quelques cycles de revêtement. Cela érode le revêtement de Mo. Une solution à faible concentration est donc également nécessaire et l'acétate d'ammonium avec H₂O convenaient pour le stabilisateur de la solution à faible concentration.

II.3 Les avantages et les inconvénients du sol gel

II.3.1 Les avantages

-Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.

-Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.

-Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.

-Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.

-Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.

-Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

II.3.2 Les inconvénients

-Coût des précurseurs alcoxydes élevé.

-Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.

-Manipulation d'une quantité importante de solvants.

-L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques.

Conclusion :

Ce chapitre développe la technique sol-gel qui est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux à partir de précurseurs en solution pour les couches minces CZTS. Enfin nous avons parlé des avantages et inconvénients du sol gel pour les cellules photovoltaïques à couche mince CZTS.

Le chapitre suivant décrira les résultats et discussion trouvés pour l'étude photovoltaïque en couches minces CZTS.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Introduction

L'objet de ce chapitre est la détermination de certaines propriétés physiques du matériau semi-conducteur $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) par deux méthodes complémentaires (expérimentale et numérique). Dans la première partie nous présentons les résultats structurales et optiques de composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ obtenus expérimentalement, on va nous intéresser d'abord aux effets du traitement thermique sur ces propriétés. Par la suite les propriétés structurales, optiques et électriques de ce composé par la méthode sol gel ont été étudiées.

II.2 Etude expérimentale

La figure 1 illustre les modèles DRX des échantillons préparés. Fig1. a. est lié aux échantillons revêtus 3 fois par immersion (M3 et D3). Les modèles de diffraction montrent un rapport bruit/signal assez élevé qui peut être attribué à la faible cristallinité des échantillons déposés trois fois. Comme on peut le voir sur la figure, un seul large pic évident de CZTS (marqué par un carré plein) correspondant au plan (220) (carte JCPDS n° 26-0575) apparaît dans le motif de la couche mince de D3. Les pics marqués par # et * n'appartiennent pas au CZTS. Il se peut que les pics de CZTS aient été couverts par le bruit de fond. Les pics de diffraction observés sont principalement liés à des pics de SnS (carte JCPDS n° 39-0354) et Cu_2SnS_3 (carte JCPDS n° 89-2877). La taille des cristallites (D) des échantillons a été calculée par l'équation de Scherer [72]

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

où β est la largeur totale de la moitié du maximum (FWHM) du pic (en radians), θ est l'angle de diffraction de Bragg à la position du pic et $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ est la longueur d'onde du rayonnement X. Le pic de diffraction (112) est utilisé pour calculer la taille des cristallites des échantillons.

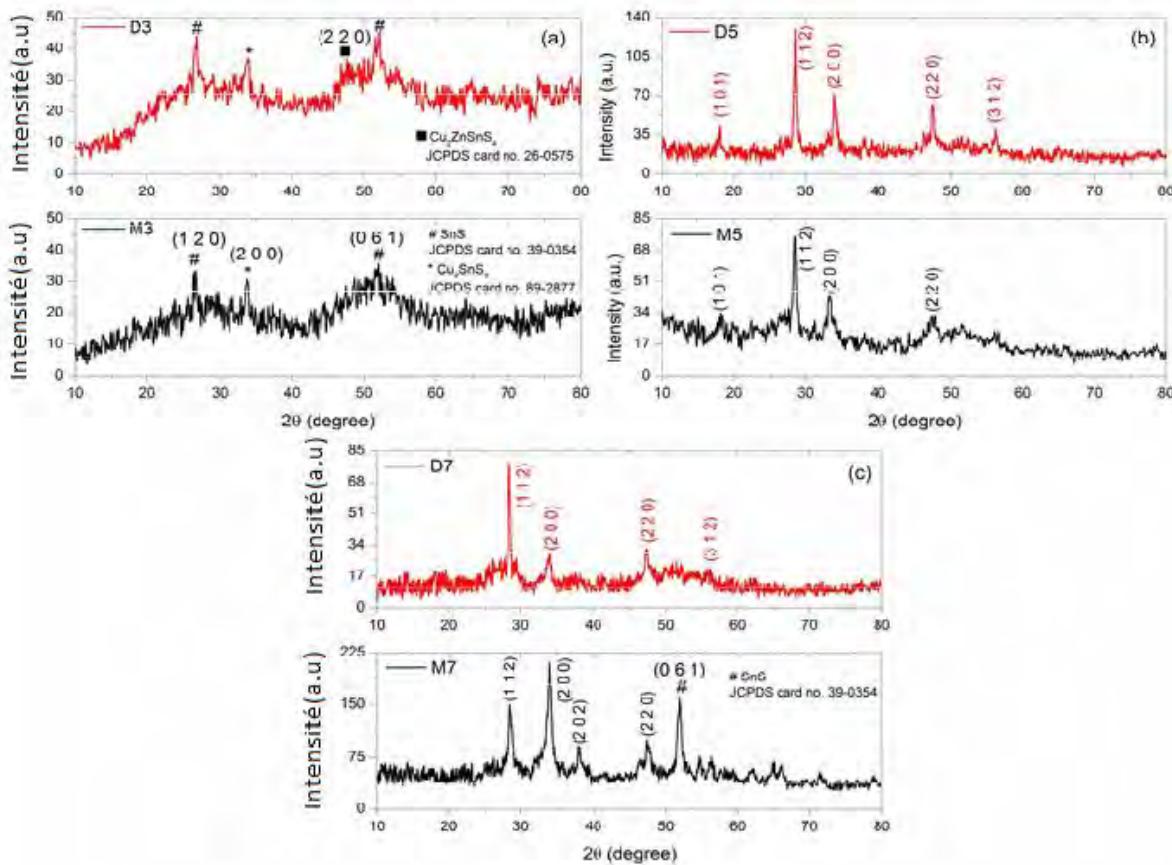


Figure III 1 : Motifs DRX de films minces de CZTS utilisant la MEA et la DEA comme stabilisateurs, déposés (a) 3 fois, (b) 5 fois et (c) 7 fois. [75]

Les valeurs de FWHM en radians pour la M5, D5, M7 et D7 étaient respectivement de 0.59, 0.50, 0.42 et 0.40. La taille des cristallites a été calculée $\sim 13/16$ nm pour la M5/D5 et $\sim 18/19$ nm pour la M7/D7. Comme il est évident, la qualité cristalline des films préparés par la DEA est meilleure que celle des films préparés par la MEA.

Pour contrôler la variation de l'épaisseur des échantillons en fonction du nombre de revêtement par immersion, les micrographies MEB en coupe transversale des films étaient enregistrées et présentées à la figure 2. De plus, les résultats sont affichés graphiquement à la Fig. 3. Comme prévu, l'épaisseur du film mince préparé augmente avec le nombre de revêtement par immersion. Cependant, l'épaisseur des films minces avec la DEA est plus élevée que celle des films avec la MEA, ces deux composés chimiques étant des stabilisateurs.

La formation de phases multiples est l'une des difficultés rencontrées avec les composés ternaires et quaternaires. Il existe plusieurs rapports sur la formation de phases secondaires dans Les couches minces de CZTS préparés par des méthodes physiques et chimiques [76, 77, 78]. Il est intéressant de noter que dans cette étude, la caractéristique multiphasique des films a disparu en augmentant le nombre de couches et une structure monophasique est obtenue (Fig. 1b et c), comme cela est décrit dans les réf. [79, 80]. Cela peut être attribué à l'augmentation du temps de dépôt pour les échantillons ayant été déposés 5 et 7 fois [81, 82]. Un plus grand nombre de couches implique un temps de dépôt et de préchauffage plus long. Cela peut entraîner une amélioration de la cristallinité (comme on l'a observé ici) qui, à son tour, augmente la capacité des atomes à se déplacer vers des sites stables dans le réseau [83]. Les morphologies de surface des films minces de CZTS déposés 3, 5 et 7 fois avec la MEA et DEA comme stabilisateur à trois amplifications différentes ont été illustrées respectivement dans les figures 4 et 5. Pour l'échantillon de la M3 (Fig. 4a), on distingue deux régions dont les morphologies sont lisses (zone sombre) et rugueuses. Pour des amplifications plus élevées (Fig. 4b et c), la surface du film présente une couverture homogène avec des agglomérations granulaires rugueuses ainsi que des surfaces poreuses.

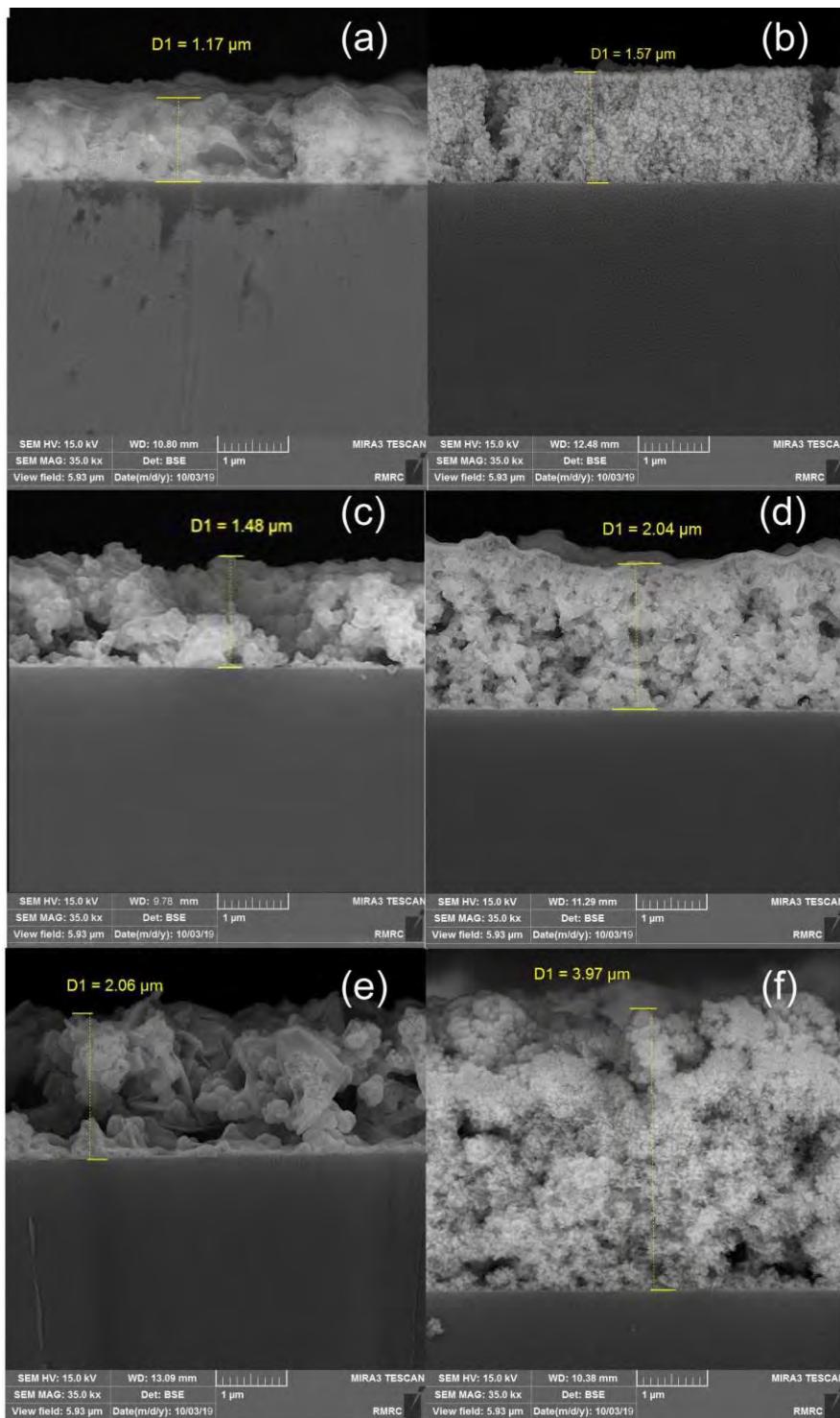


Figure III 2 : Microographies MEB en coupe transversale des couches minces de CZTS préparées par la MEA (a, c, e) et DEA (b, d, f) comme stabilisateur, déposées 3 (a, b), 5 (c, d) et 7 fois (e, f). [75]

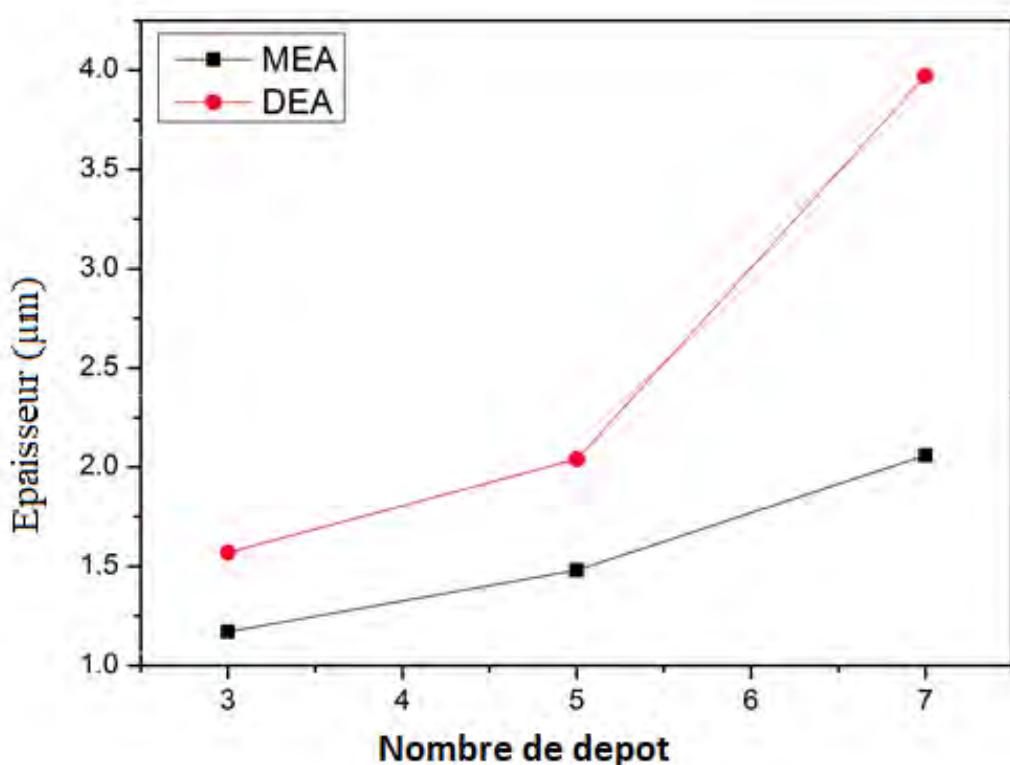


Figure III 3 : Variation de l'épaisseur (μm) des films avec la MEA et DEA comme stabilisateur en fonction du nombre de dépôts.

Le dépôt de couches supplémentaires (échantillons de la M5 et M7) a permis d'obtenir une surface relativement plus dense et moins de porosité (Fig. 4d-i). D'autre part, pour les échantillons dont le stabilisateur est la DEA, les surfaces morphologiques semblent plus compactes que celles des échantillons dont le stabilisateur est la MEA (Fig. 5a-i). Alors que l'échantillon de la D3 présente une surface fendue (Fig. 5a-c), la structure de surface de la D5 et D7 est solide mais rugueuse (Fig. 5d-i).

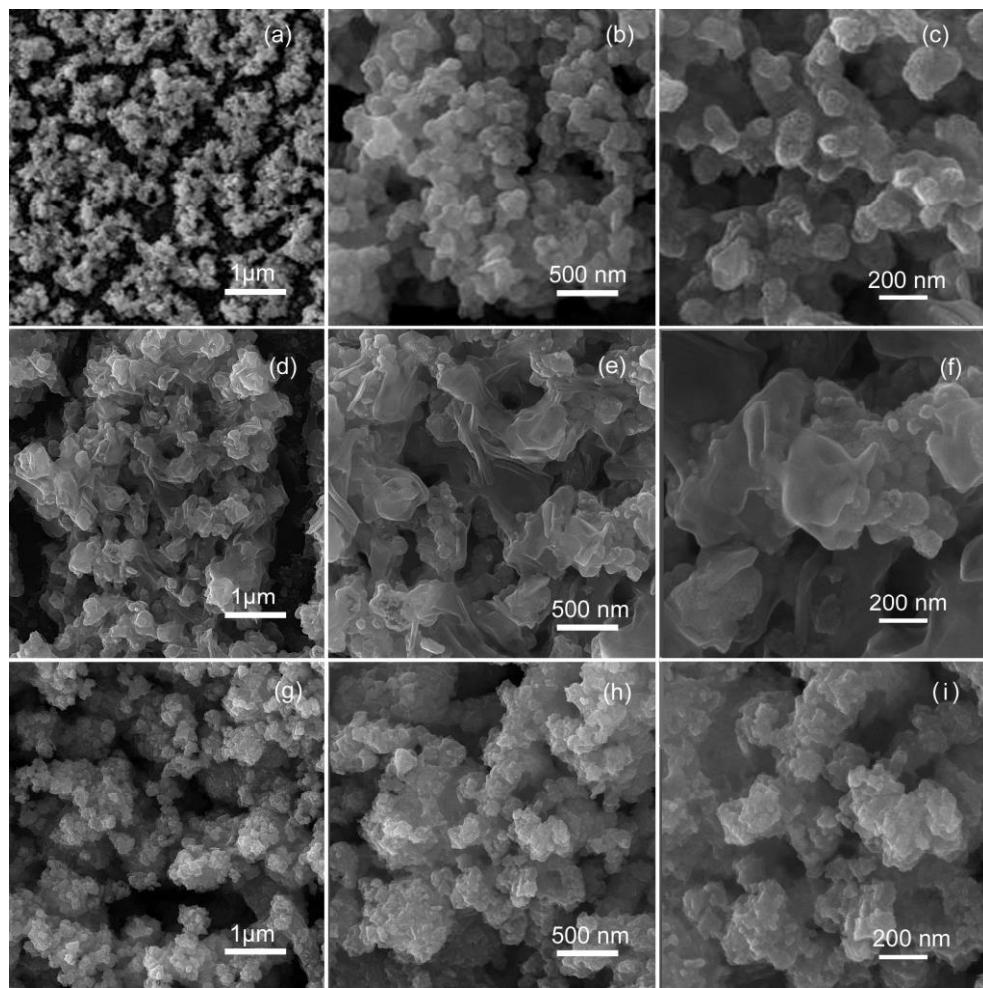


Figure III 4 : Morphologie de surface des couches minces de CZTS synthétisées par la MEA comme stabilisateur, déposées 3 (a, b, c), 5(d, e, f) et 7 fois (g, h, i) à trois amplifications différentes. [75]

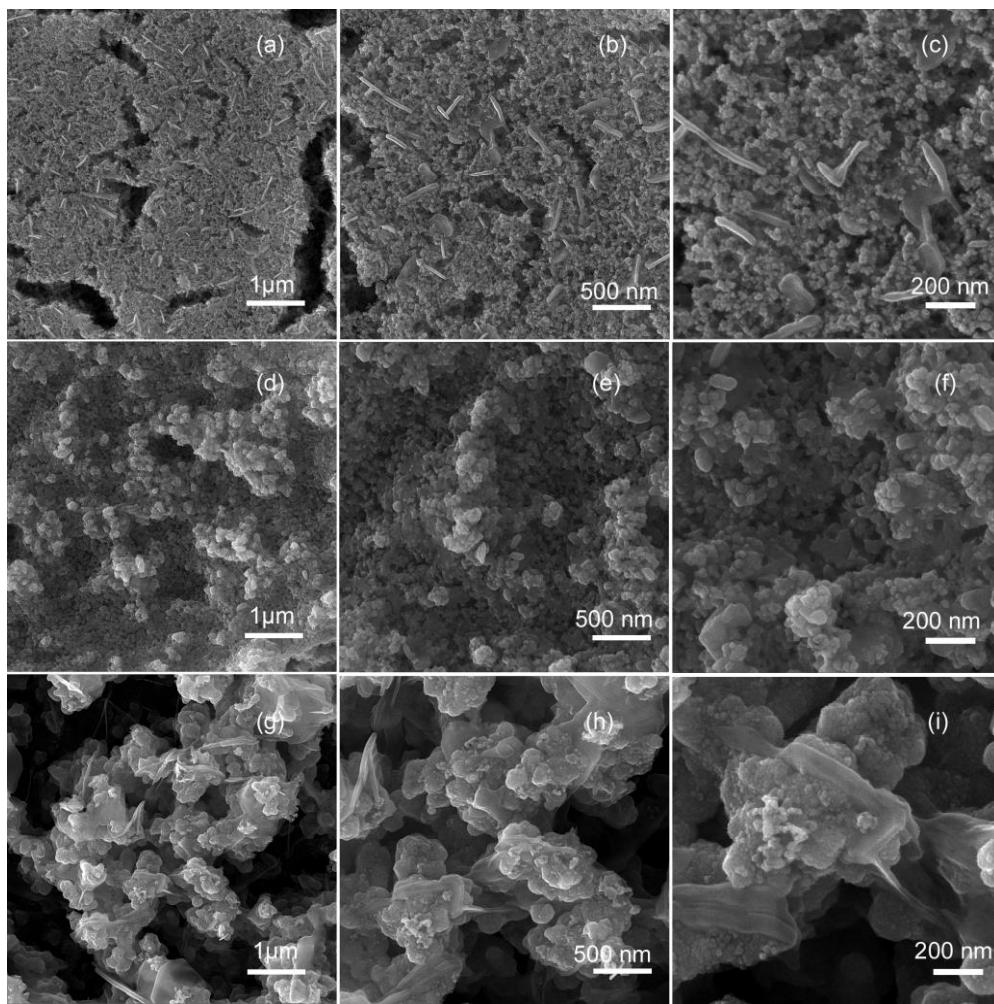


Figure III 5 : Morphologie de surface des couches minces de CZTS synthétisées par la DEA comme stabilisateur, déposées 3 (a, b, c), 5(d, e, f) et 7 fois (g, h, i) à trois amplifications différentes.

L'étude de la composition des films minces préparés étaient réalisée par la technique EDX et les résultats sont présentés à la figure 6. En outre, les valeurs quantitatives des éléments incorporés dans les composés sont données sous forme de (tableaux en insertion) à la figure 6a-f. L'étude détaillée des différents rapports élémentaires pour le CZTS et leur influence sur l'efficacité des cellules solaires fabriquées a permis d'établir des cartes de composition très utiles pour les couches absorbantes efficaces du CZTS, filtrant les besoins antérieurs pauvres en Cu et riches en Zn et indiquant qu'une haute performance est atteinte dans une plage relativement limitée du rapport de composition.

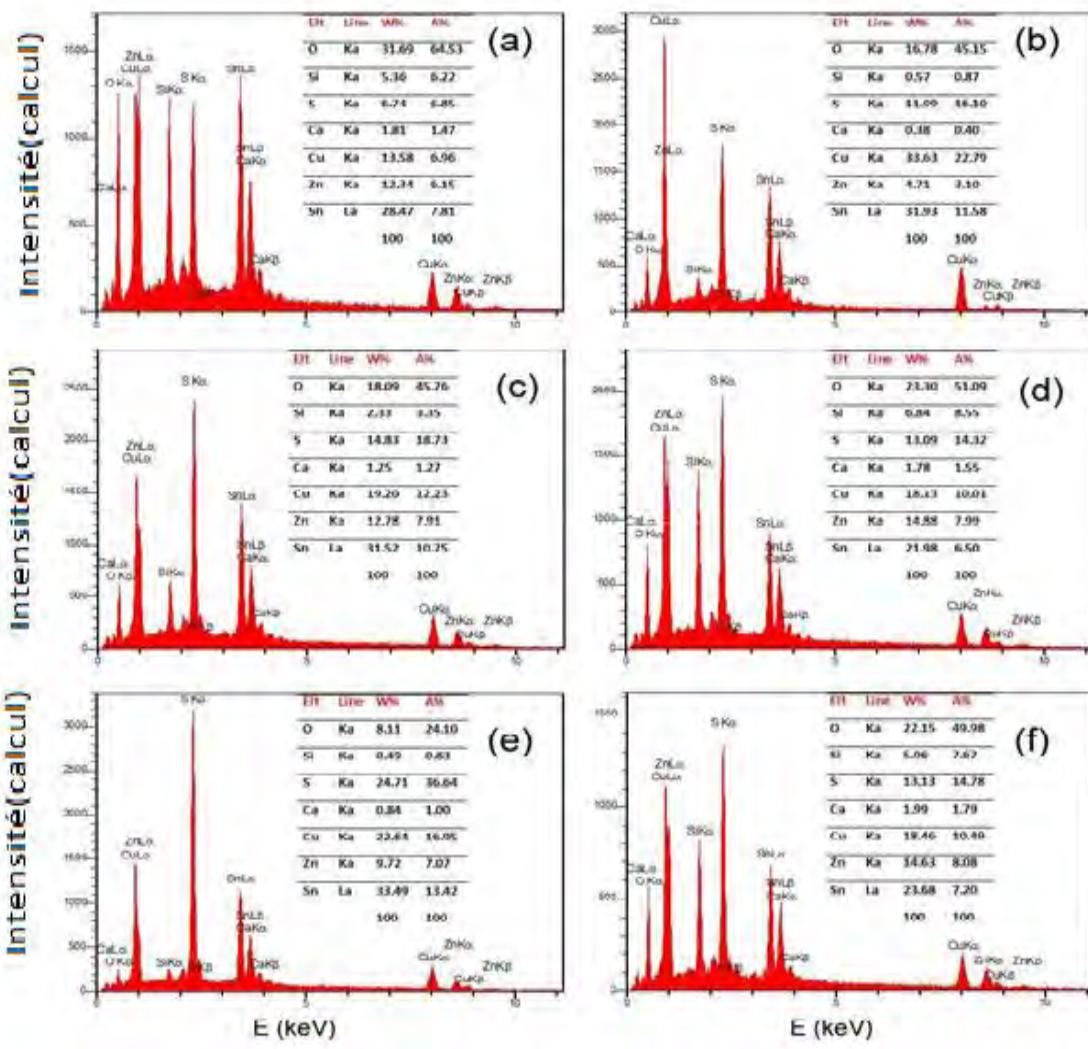


Figure III 6 : Spectres EDX pour les échantillons ; (a) M3, (b) D3, (c) M5, (d) D5, (e) M7 et (f) D7.

Selon ref. [84], la région appropriée du rapport de composition pour obtenir le rendement de conversion élevé est liée au deuxième quadrant de la carte de rendement correspondant au rapport de composition Cu/(Zn+Sn) et Zn/Sn. Dans cette carte, le deuxième quadrant correspond à la région de composition pauvre en Cu et riche en Zn. La Fig III. 7 illustre le diagramme fourni par Zn/Sn par rapport à Cu/(Zn+Sn) selon les données de l'EDX. Comme il ressort de la figure, seuls les échantillons de la D5 et D7 se trouvent dans le deuxième quadrant. Les rapports Cu/(Zn+Sn) et Zn/Sn correspondants sont respectivement de 0,69 et 1,23 pour l'échantillon de la D5 et de 0,68 et 1,12 pour l'échantillon de la D7. Ce qui implique une composition riche en Zn et pauvre en Cu, crucial pour les applications photovoltaïques.

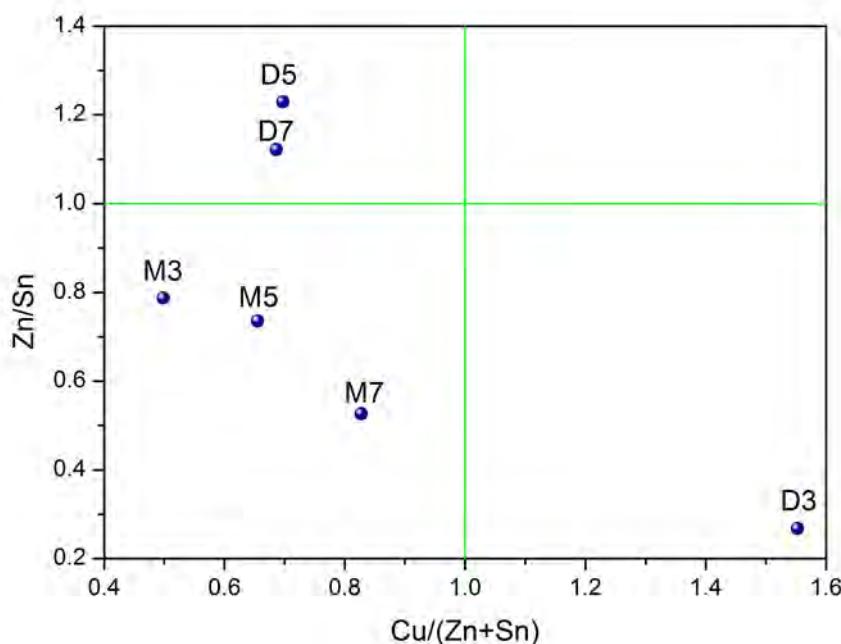


Figure III.7 : Cartographie du rapport Zn/Sn en fonction du rapport $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ pour les échantillons préparés.

En raison des mauvaises propriétés structurelles de la M3 et D3, elles ne seront plus prises en compte dans le reste du document. L'analyse AFM étaient effectuée pour l'étude quantitative des couches minces de CZTS préparées.

Les résultats sont présentés à la figure III.8 et au tableau III. 1.

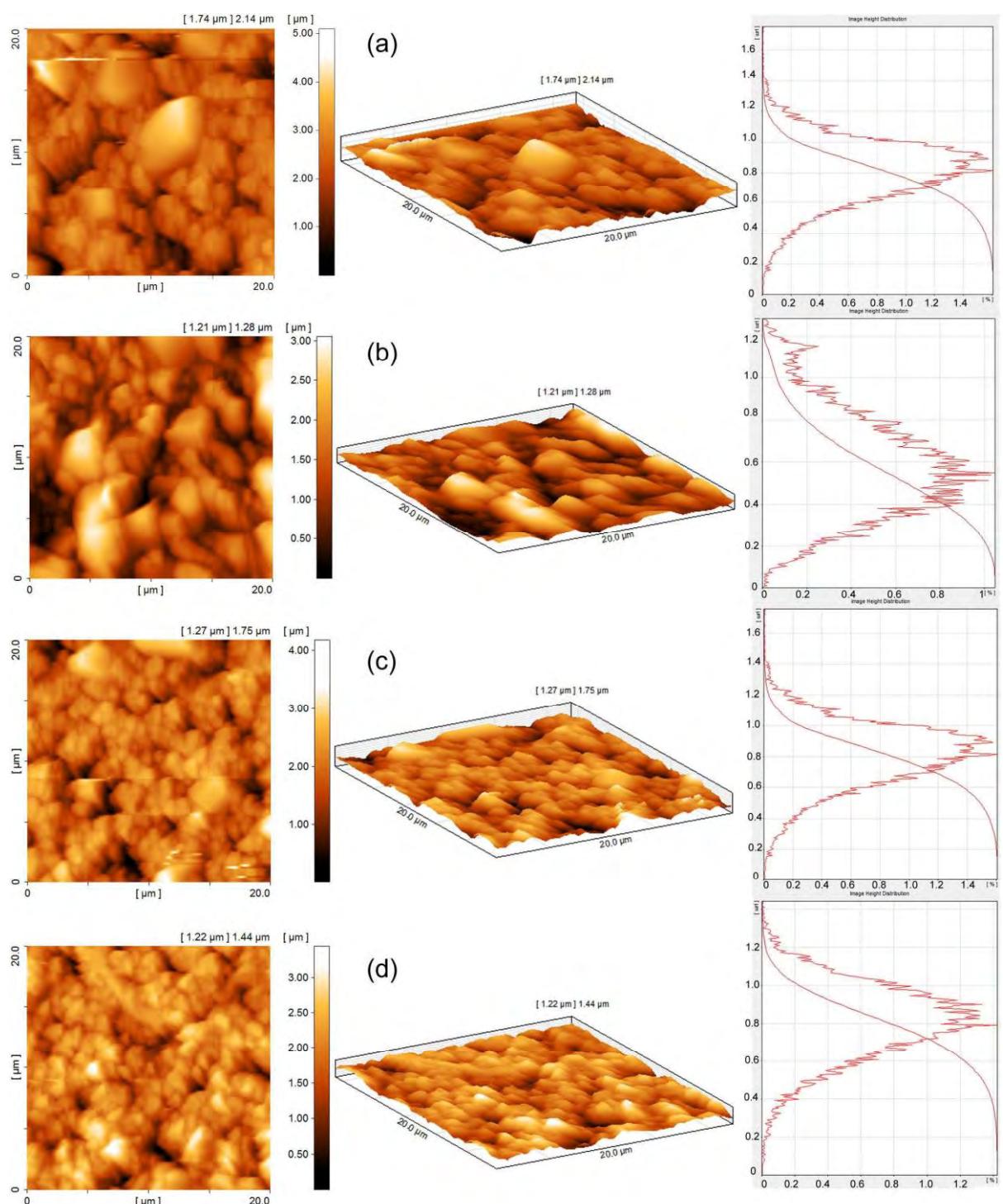


Figure III 8 : Les images AFM pour les films minces de CZTS préparée par la MEA et la DEA comme stabilisateur ; (a) M5, (b) M7, (c) D5 et (d) D7. [75]

Tableau III 1 : Propriétés morphologiques des films minces de CZTS préparés.

| Echantillon | R _{rms} (nm) | R _{avg} (nm) | S _{sk} (nm) | S _{ku} (nm) |
|-------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| M5 | 257 | 195 | -0.08 | 3.80 |
| M7 | 238 | 191 | 0.4 | 2.81 |
| D5 | 203 | 160 | -0.31 | 3.37 |
| D7 | 194 | 153 | -0.31 | 3.19 |

La morphologie de surface des couches minces a une géométrie très compliquée et un ensemble de paramètres est nécessaire pour la décrire. La rugosité de surface est généralement utilisée pour décrire la diffusion de la lumière à partir d'un revêtement optique. Cependant, il donne une idée de la qualité de la surface étudiée.

La rugosité moyenne (Ravg) est la valeur absolue moyenne des hauteurs de profil mesurés à partir d'un plan moyen sur la zone d'échantillonnage et la rugosité quadratique moyenne (Rrms) est l'écart type de la surface par rapport au plan moyen sur la zone d'échantillonnage [85]. Les images AFM de 20 μm×20 μm sont utilisées pour mesurer la rugosité de surface des couches minces de CZTS préparées (Fig.III 8). Les résultats donnés dans le tableau III 1, révèlent que les échantillons ont des surfaces plutôt rugueuses et les valeurs de rugosité mesurées sont dans le même ordre que les valeurs de Ravg et Rrms les plus basses de la D7. Pour les applications photovoltaïques, avoir des surfaces rugueuses avec des bosses de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière incidente peut augmenter la diffusion de la lumière qui conduit à l'amélioration du piégeage de la lumière. En ce sens, les couches minces fabriquées sont appropriées pour les applications des cellules solaires. L'asymétrie de la surface (Ssk) et l'aplatissement (Sku) sont les paramètres statistiques utiles qui traduisent la symétrie du profil de distribution de la hauteur autour de la ligne moyenne et la netteté de la surface respectivement. Une asymétrie négative/positive implique que la queue du côté gauche/droit de l'histogramme des hauteurs de distribution est plus longue que le côté droit/gauche et que la majeure partie des valeurs (en incluant éventuellement la médiane) se situent à droite/à gauche de la moyenne. D'après le tableau 1, seul l'échantillon de M7 présente une asymétrie positive, ce qui indique une fréquence élevée de pics nets à la surface [85]. Comme indicateur de la netteté du profil de la surface, l'aplatissement de la surface avec une distribution de hauteur étroite est supérieur à 3 (M5, D5 et D7), tandis que Sku<3 est lié à une surface avec une distribution de hauteur largement étalée (M7) [79].

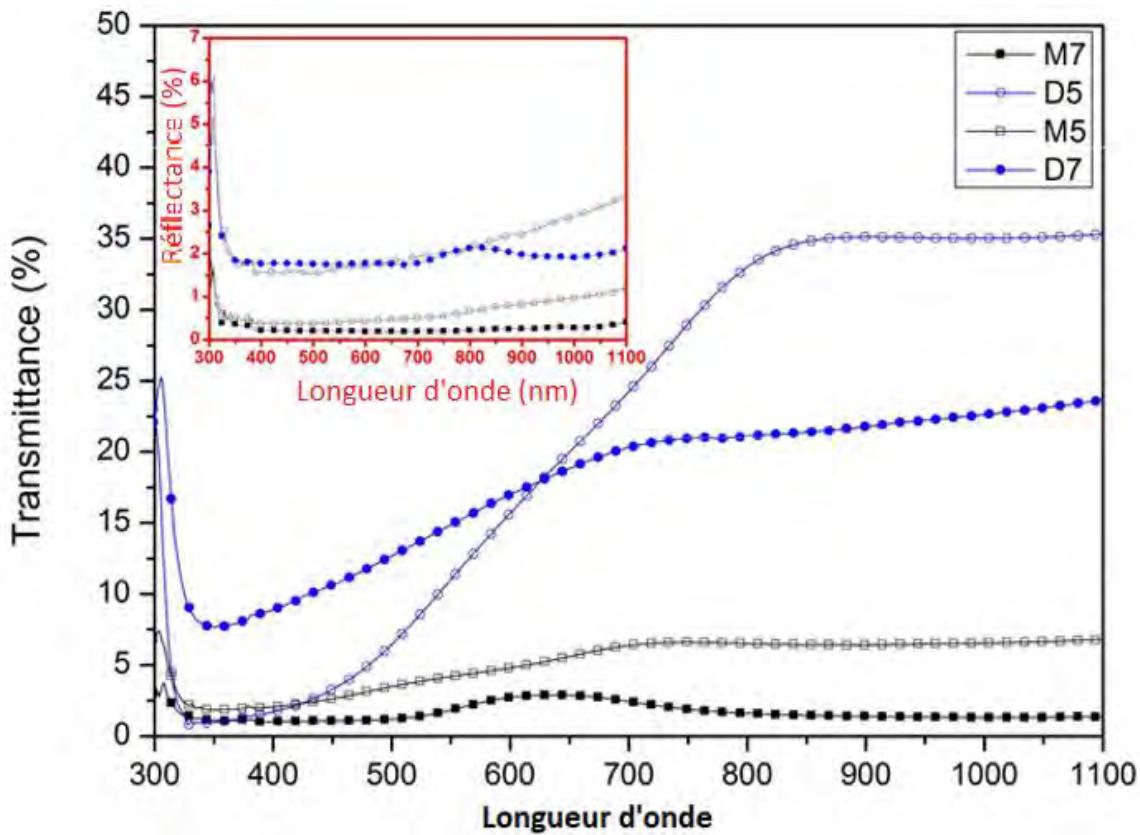


Figure III 9 : Spectres de transmission et de réflexion des rayons UV (figure en médaillon) pour les couches minces de CZTS préparées. [75]

Les spectres de transmission et de réflexion Uv-vis-NIR des couches minces de CZTS préparées sont présentés à la figure III.9. A partir de cette figure, on observe que la transmission des films diminue avec le nombre de revêtement par immersion. Cela peut être attribué à l'augmentation de l'épaisseur du film avec l'augmentation du nombre de revêtement par immersion (voir la section MEB et la figure 3). Un film plus épais signifie que l'on empile plus de matériau verticalement sur le substrat et donc plus d'absorption de la lumière et une transmission réduite. Néanmoins, malgré une épaisseur plus importante, la transmission des échantillons préparés avec la DEA comme stabilisateur est plus élevée que celle des homologues avec la MEA comme stabilisateur. Cela peut être lié à la plus grande rugosité de surface des films avec la MEA comme stabilisateur (tableau 1). La transmission des films avec une rugosité de surface plus élevée diminue en raison de la diffusion de la lumière sur leurs surfaces rugueuses [86, 87].

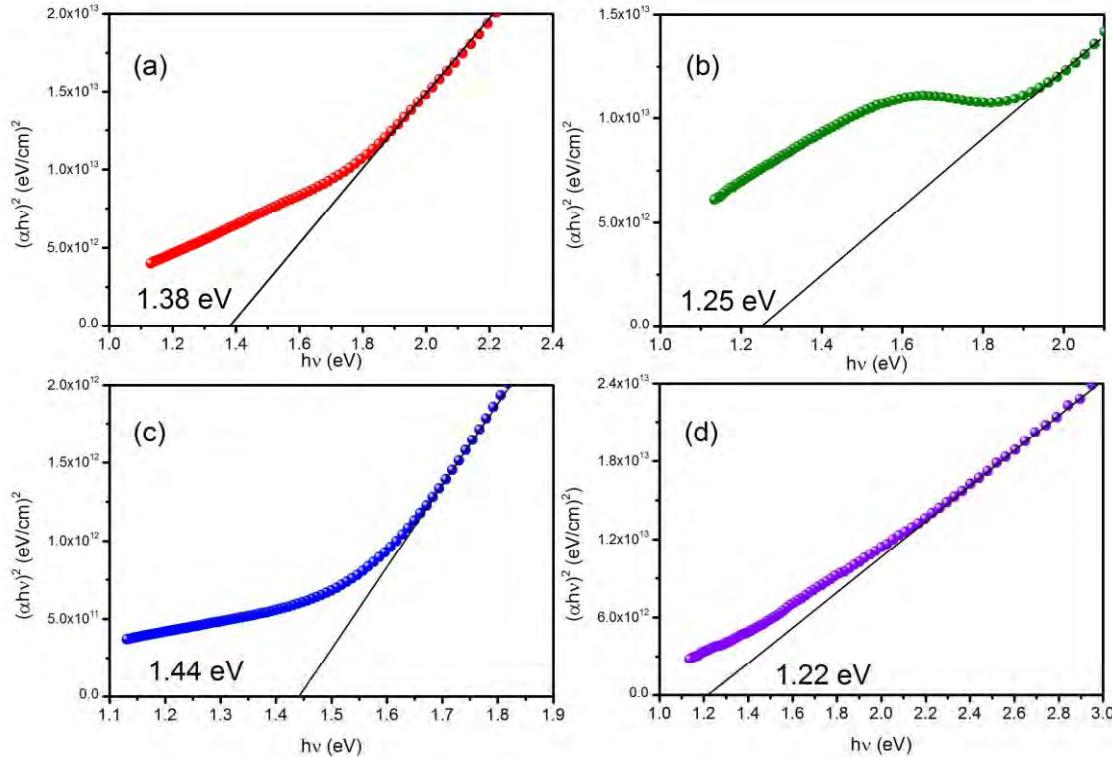


Figure III 10 : Parcelles de $(\alpha h v)^2$ contre $h v$ pour les échantillons (a) M5, (b) M7, (c) D5 et (d) D7.

Les valeurs de la bande interdite évaluées sont indiquées à l'intersection de la ligne d'extrapolation et de l'axe horizontal.

Le coefficient d'absorption (α) des échantillons est calculé en utilisant la transmittance (T) et Reflectance (R), donné comme suit [80]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right) 2 \quad (2)$$

où d représente l'épaisseur du film. L'énergie de la bande interdite (Eg) de la M5, M7, D5 et D7 a été calculée à l'aide de la formule de Tauc [88] et illustrée sur la figure.10

$$(\alpha h v)^2 = A(hv - Eg) \quad (3)$$

où $h\nu$ est l'énergie du photon et A est une constante. Les valeurs de la bande interdite sont estimées en extrapolant la partie linéaire du tracé de $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à $h\nu$ au point d'interception x à y = 0.

Les valeurs calculées des Eg sont données à l'intérieur des parcelles de la Fig.10. Il est évident, d'après le chiffre, que la bande interdite a diminué avec l'augmentation du revêtement par immersion. En effet, la variation de la bande interdite des films minces est un paramètre multifonctionnel. L'une des raisons possibles de la réduction de l'écart avec le nombre de revêtement par immersion peut être attribué à la réduction de la rugosité de surface des films. Comme on l'a observé lors de la mesure AFM, la rugosité RMS des films (dans les deux cas de la MEA et DEA) a diminué avec le nombre de revêtement par immersion. Lorsque la rugosité de surface diminue, la diffusion de la lumière diminue également et le bord d'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'onde [85]. Il en résulte un décalage vers le rouge de la bande interdite optique. Sur la base des calculs de Shockley-Queisser pour les cellules solaires à couche mince à jonction p-n unique, la valeur idéale de la bande interdite pour la couche absorbante est d'environ 1,15-1,34 eV (en utilisant le spectre solaire AM1,5G) [89]. Comme on peut le constater, les bandes interdites calculées dans le présent travail sont conformes à cette valeur. Ce qui signifie qu'elles conviennent aux applications des cellules solaires photovoltaïques. La résistivité électrique en courant continu (ρ), la concentration des trous (p) et la mobilité (μ) des couches minces de CZTS préparées sont mesurées par la méthode de Van der Pauw et par des mesures à effet Hall à température ambiante en utilisant des contacts Ag Ohmic et un champ magnétique constant de 0,9 T. Les résultats sont donnés dans le tableau 2. Les mesures ont confirmé la conductivité de type p des échantillons.

| Echantillon | Cond. | ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) | p (cm^{-3}) | μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$) |
|-------------|--------|-------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| M5 | p-type | 1.38×10^2 | 6.24×10^{14} | 72.6 |
| M7 | p-type | 1.35×10^2 | 6.59×10^{14} | 68.6 |
| D5 | p-type | 0.59 | 6.71×10^{16} | 155 |
| D7 | p-type | 0.39 | 1.69×10^{16} | 94.6 |

Tableau 2 : Résistivité électrique en courant continu (ρ), concentration de trous (p) et mobilité de trous (μ) des couches minces de CZTS préparées.

On voit des résultats que les propriétés électriques de la D5 et D7 sont très supérieures à celles de la M5 et M7. La valeur de la résistivité de la M5 et M7 est de l'ordre de $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$. Elle est inférieure à celle de la D5 et D7 de deux ordres de grandeur. Ce qui correspond aux valeurs rapportées pour les films minces de CZTS avec la composition stœchiométrique [90-91]. Les films de la M5 et M7 ont montré une diminution de la concentration des trous de deux ordres de grandeur par rapport à la D5 et D7. En conséquence, les valeurs correspondantes de ρ ont augmenté. L'augmentation de ρ pour la M5 et M7 peut au moins être liée à deux possibilités : (1) la formation d'une forte densité de défauts de type donneur comme $\text{V}_{\text{S}}^{''}$ et $\text{Zn}_{\text{Cu}}^{''}$ qui peuvent diminuer la densité nette des trous, entraîne une augmentation de ρ [92] et (2) la formation de la phase résistive SnS_2 (voir le pic de diffraction intense apparent de SnS_2 pour la M7 de la figure 1c) [93]. La composition pauvre en Cu et riche en Zn est nécessaire pour une concentration élevée de porteurs des couches minces de CZTS [94]. Comme on a observé de l'analyse EDX, seul la D5 et D7 remplissent cette nécessité (Fig III. 7). La mobilité du porteur explique le transport du porteur dans un matériau semi-conducteur. Une plus grande mobilité du porteur indique un transport de porteur plus facile dans un matériau. Il est donc très crucial dans les cellules solaires photovoltaïques. La recombinaison des porteurs, qui se produit généralement dans les dispositifs optoélectroniques à hétérojonction, est le facteur qui empêche l'amélioration de l'efficacité des cellules solaires. Les porteurs ayant une mobilité suffisamment élevée passeront par la jonction entre la couche absorbante et la couche de transport d'électrons (ETL) avant d'être recombinés. La mobilité la plus élevée obtenue dans cette étude était de $155 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour l'échantillon de D5. Pour avoir une indication qualitative des valeurs obtenues dans cette étude, les valeurs expérimentales de différents rapports [95-

96] sont indiquées de manière comparative. Comme on le voit, nos échantillons font partie des valeurs privilégiées rapportées. Il convient en particulier de noter que le procédé utilisé dans ce travail pour préparer les couches minces de CZTS est très facile à comparer aux autres méthodes.

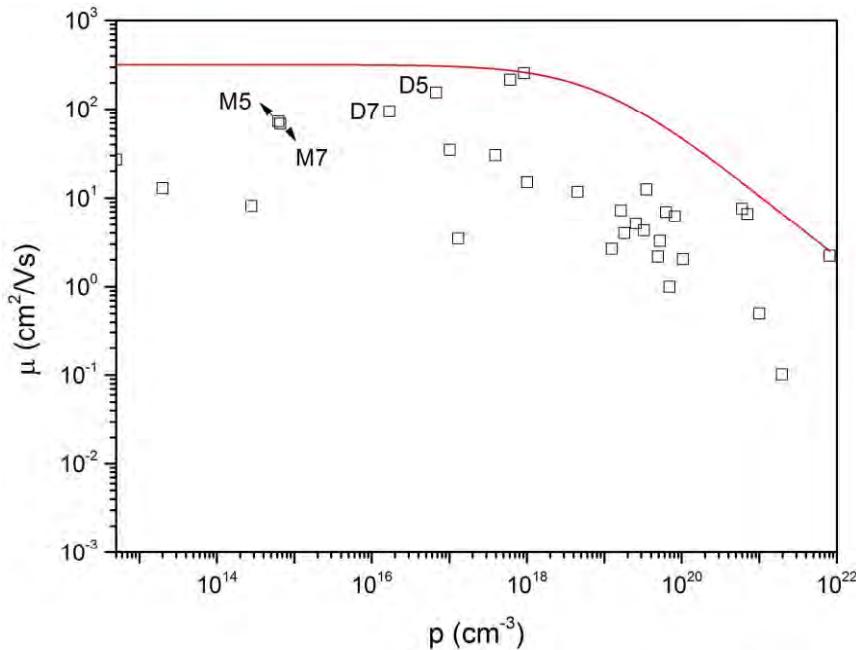


Figure III 11 : La mobilité des trous μ en fonction de la concentration des trous libres p des couches minces de CZTS à 300 K. Nos données sont recueillies des données expérimentales auprès de diverses sources. La ligne continue indique le résultat calculé à l'aide de l'équation 4.

Il existe une formule empirique qui exprime la mobilité de Hall à faible champ μ en fonction concentration de trous libres p [97]

$$\mu(p) = \mu_{\min} + \frac{\mu_{\max} - \mu_{\min}}{1 + (\frac{p}{p_{ref}})^{\alpha}} \quad (4)$$

où μ_{\min} et μ_{\max} désignent la mobilité la plus faible et la plus élevée respectivement et p_{ref} est le paramètre d'ajustement pour obtenir une diffusion trou-trou dominante à cette concentration. La ligne solide de la figure 11 montre le résultat calculé en utilisant l'équation 4 avec $\mu_{\min} = 0,2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\mu_{\max} = 320 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $p_{ref} = 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et $\alpha = 0,7$. Comme le montre la figure, la valeur correspondante à l'échantillon de D5 est très proche de la limite supérieure de la mobilité des trous du film mince de CZTS. Avoir une mobilité élevée de porteurs est cruciale pour la couche absorbante utilisée dans une cellule solaire. La diffusion des limites de

grain (GB) est l'une des mécanismes de limitation qui apparaissent généralement dans les couches minces de nature polycristalline. Un remède pour surpasser ce problème consiste à faire croître des films minces monocristallins. Cependant, les méthodes pour y parvenir sont généralement coûteuses et longues. Selon Réf. [92] publiée en février 2018, la plus grande mobilité de trous signalée à cette époque était de $35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ obtenue dans des couches minces de monocristaux de CZTS [95,98]. Toutefois, dans un rapport récent, une valeur très exceptionnelle est signalée, allant jusqu'à $256 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, pour les films minces polycristallines de CZTS enduits par centrifugation avec un dopage au Na de 10 % à la surface du film [94]. Le N-Diméthylformamide, toxique, a été utilisé dans la solution et les couches minces déposées ont été sulfurées avec de la poudre de soufre à 560°C pendant 20 minutes. Cette réalisation approuve la possibilité de préparer des films minces de CZTS à mobilité élevée par des méthodes chimiques à voix humide. Dans notre cas, nous avons réussi à obtenir des valeurs de mobilité assez élevées en empêchant la formation de défauts préjudiciables dans les films grâce à l'utilisation de la DEA très stable et au réglage minutieux de la pression manométrique de N_2 pendant le préchauffage à 350°C et ensuite la sulfinisation à 525°C . Pour garantir la reproductibilité des résultats, chaque mesure de l'effet Hall a été répétée trois fois.

III.3 Simulation Numérique :

Pour illustrer la fonctionnalité des couches minces de CZTS préparées comme couche absorbante dans une cellule solaire, une simulation numérique est effectuée dans cette partie. Pour vérifier l'exactitude du processus de simulation, un cas réel [92] sera simulé initialement. La simulation numérique est réalisée en utilisant le logiciel de simulateur de capacité de cellule solaire (SCAPS), version 3.3.07 [99]. Dans SCAPS, les équations de base des semi-conducteurs incluent l'équation de Poisson (Eq. 5) et les équations de continuité pour les électrons et les trous (Eqs. 6 et 7) sont résolues.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = -q(p - n + N_D^+ - N_A^- + \frac{\rho}{q}) \quad (5)$$

$$-\left(\frac{1}{q}\right) \frac{\partial J_n}{\partial x} - U_n + G = \frac{\partial n}{\partial t} \quad (6)$$

$$-\left(\frac{1}{q}\right) \frac{\partial J_p}{\partial x} - U_p + G = \frac{\partial p}{\partial t} \quad (7)$$

où ϵ_0 et ϵ_r désignent la permittivité de l'espace libre et la permittivité relative, ψ est le potentiel électrostatique, ρ est la densité de charge des défauts, n et p sont la concentration d'électrons et de trous, N_D^+ et N_A^- sont les densités des donneurs et accepteurs ionisés, G représente le taux de génération, J_n et J_p sont les densités de courant des électrons et des trous. En plus des conditions aux limites aux interfaces, l'ensemble des équations ci-dessus (équations 5, 6 et 7) donne un système d'équations différentielles couplées qui, si elles sont résolues, permettent de dériver les paramètres des cellules solaires, notamment la densité de courant en court-circuit (J_{sc}), la tension en circuit ouvert (V_{oc}), le facteur de remplissage (FF) et le rendement de conversion de puissance (η). La configuration typique des cellules solaires de CZTS est Al/TCO/iZnO/CdS/CZTS/Mo où Al et Mo sont respectivement l'avant et l'arrière de l'électrode. L'oxyde conducteur transparent (TCO) et i-ZnO servent de couche fenêtre, la couche CdS de type n fonctionne comme couche tampon et la couche de CZTS de type p sert de couche absorbante.

Les paramètres calculés et mesurés expérimentalement des cellules solaires (J_{sc} , V_{oc} , FF et η) sont également indiqués à la figure III.12. La figure montre une excellente concordance. Cet accord valide notre procédure de simulation. Pour tester la fonctionnalité des couches minces de CZTS préparées, deux des échantillons les plus privilégiés, c'est-à-dire la D5 et D7, sont sélectionnés et considérés comme couche absorbante dans la structure modélisée (Fig.III.13a). L'épaisseur, les paramètres optiques et électriques pertinents sont utilisés comme valeurs d'entrée dans SCAPS. Les autres composants de la cellule modélisée, incluant la couche fenêtre, tampon et le contact arrière, sont restés inchangés. Les valeurs calculées des courbes J-V sont illustrées à la figure. 13b. Cependant, les paramètres calculés des cellules solaires sont indiqués dans le tableau 4.

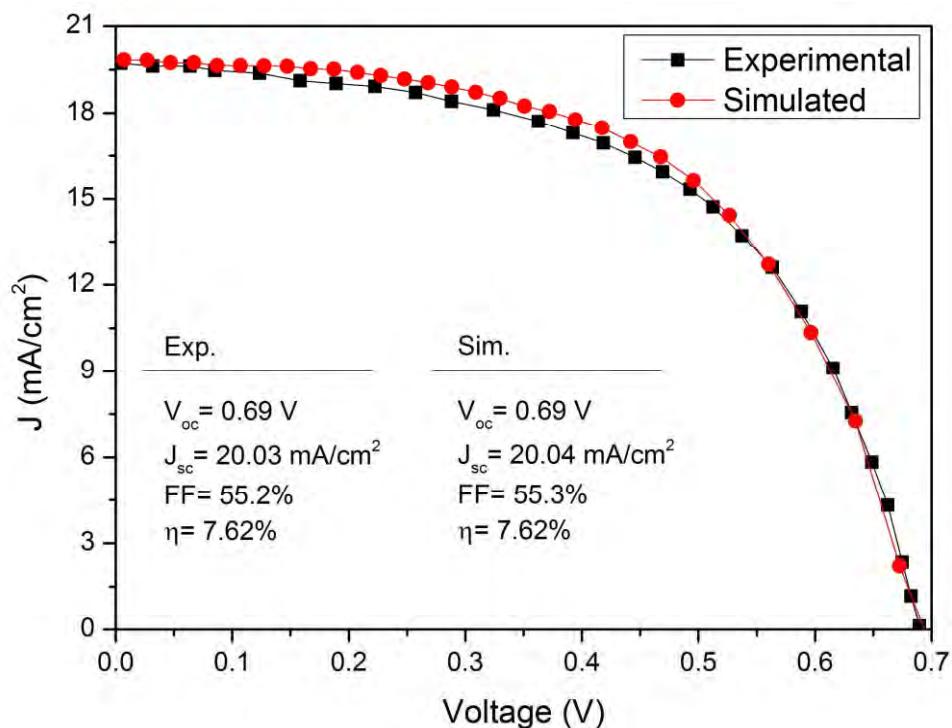


Figure III 12 : Validation du modèle proposé en montrant les mesures des courbes J-V simulées et expérimentales ainsi que les paramètres de sortie associés pour une cellule solaire typique de CZTS.

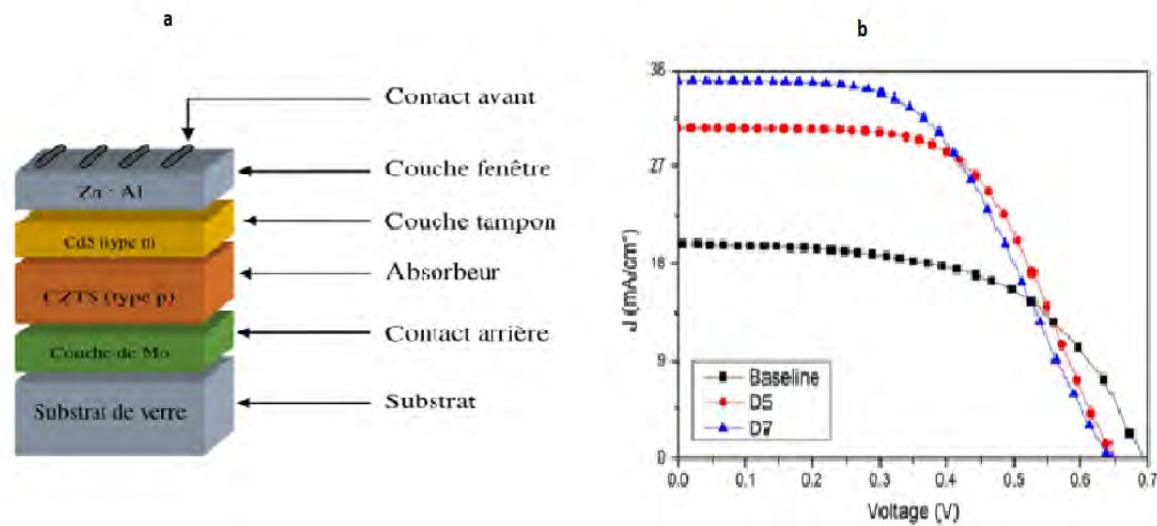


Figure III 13 : (a) La cellule solaire de CZTS modélisée avec la D5 comme couche absorbante et (b) les courbes J-V calculées pour la cellule solaire avec la D5 et D7 comme couche absorbante par rapport à la structure de base.

Tableau 3 : Comparaison des résultats de la simulation avec les données de la structure de base.

| Echantillon | V _{oc} (V) | J _{sc} (mA/cm ²) | FF (%) | η (%) |
|-------------------|---------------------|---------------------------------------|--------|-------|
| Structure de base | 0.69 | 20.04 | 55.3 | 7.62 |
| D5 | 0.65 | 30.60 | 58.41 | 11.62 |
| D7 | 0.64 | 35.01 | 52.00 | 11.71 |

D'après la figure III.13b et les résultats donnés dans le tableau 4, une amélioration radicale de J_{sc} et η est observée après l'utilisation de la D5 et D7 comme couche absorbante. Cependant, une légère diminution est observée pour Voc. La variation de FF n'est pas monotone et la valeur la plus élevée qui est de 58,41% appartient à la D5. La valeur la plus élevée de la J_{sc} appartient à la D7 qui possède la plus grande épaisseur d'environ 4μm. Ce comportement peut être lié à l'augmentation de la génération optique avec l'épaisseur de la couche d'absorbeur [100]. Cela peut être déduit du profil de génération/recombinaison de l'appareil comme illustrée à la Fig.III.14. Des porteurs mieux générés sont obtenus pour le profil avec une plus grande surface sous la courbe de génération. Néanmoins, la cellule solaire modélisée utilisant la D5 comme couche absorbante (~2μm) montre une J_{sc} plus élevée que la structure de base (3μm). Ce comportement peut être attribué à la mobilité plus élevée de la D5 que celle de la couche absorbante de la structure de base. Une mobilité accrue signifie un temps de relaxation plus long pour les porteurs de charge avant d'être recombinés. Ainsi, les porteurs générés auraient suffisamment de temps pour atteindre les contacts et contribuer à la sortie de l'appareil actuel. La chute caractéristique de la Voc de la structure de base de l'échantillon de D7 peut s'expliquer par le raccourcissement du potentiel intégré dans la jonction CdS/CZTS. Le potentiel incorporé peut être calculé comme suit [101]

$$V_{bi} = E_{gp} + \nabla E_c - KT \ln\left(\frac{N_{cn}N_{vp}}{n_{no}p_{po}}\right) \quad (8)$$

où E_{gp} désigne la bande interdite de la région p, ΔE est la différence entre l'affinité électronique des régions n et p, N_{cn}/N_{vp} est la densité d'état de l'électron/trou dans la région n/p, n_{no} et p_{po} sont la concentration d'équilibre des électrons et des trous dans les régions n et p, respectivement. Les valeurs évaluées de V_{bi} de la structure de base de la cellule solaire

avec la D5 et D7 comme couches absorbantes sont de 4,5, 4,44 et 4,22 eV, respectivement. Comme il ressort de l'équation 8, la température a un effet néfaste sur la tension en circuit ouvert de la cellule solaire. L'utilisation d'une couche active avec une valeur de bande interdite appropriée peut annuler cet effet.

La tension de circuit ouvert d'une cellule. L'utilisation d'une couche active avec une valeur de bande interdite appropriée peut annuler cet effet

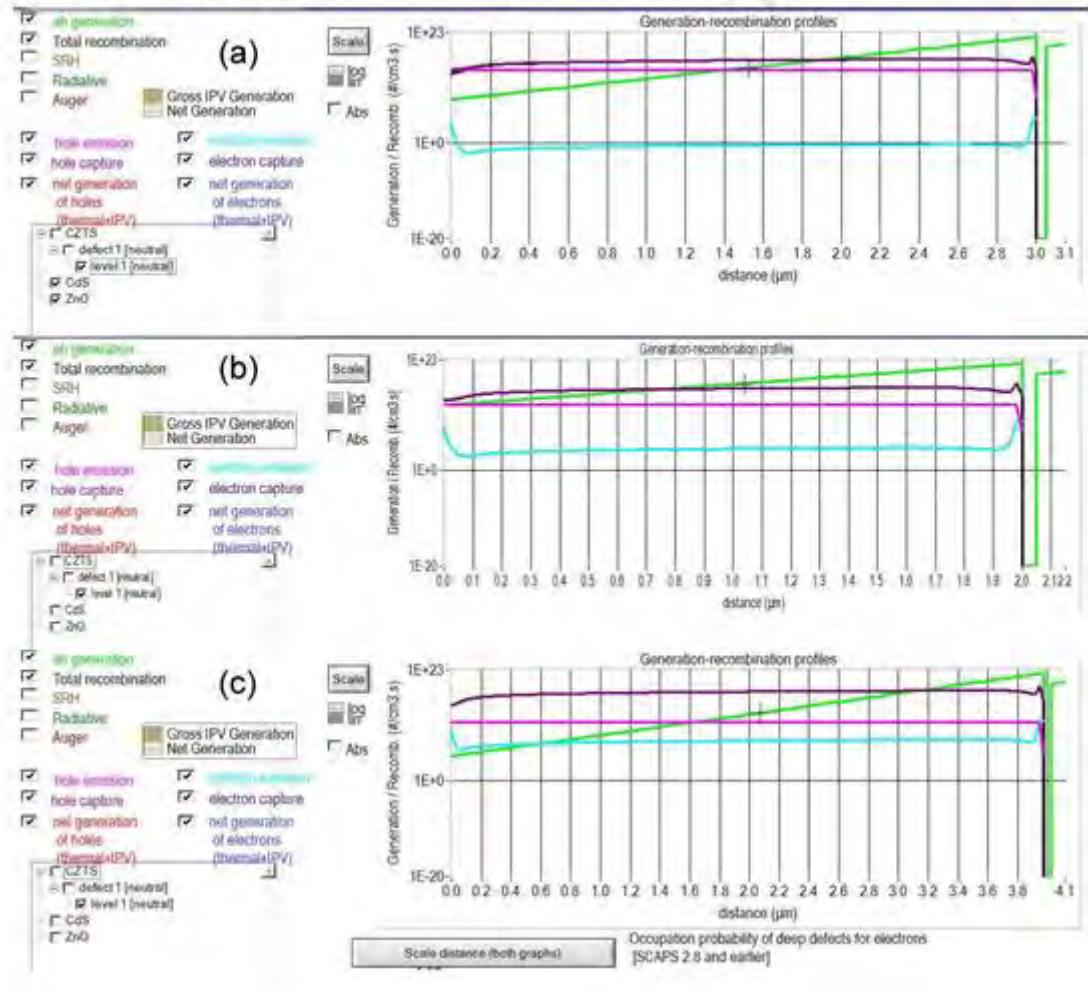


Figure III 14 : Le taux de production/recombinaison calculé en fonction de la distance pour la cellule solaire avec (a) comme structure de base, (b) D5 comme couche absorbante et (c) D7 comme couche absorbante.

Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons comparé les propriétés structurales et optiques du composé quaternaire CZTS obtenus par les deux méthodes (expérimentale et théorique). Nous avons obtenu des couches minces de CZTS dépourvues de phases secondaires Cu_2SnS_3 , Cu_2S et SnS susceptibles de dégrader les performances des cellules solaires à base de CZTS. Cependant, lorsque les couches minces de CZTS sont déposées à forte pression d'iode, une phase résiduelle de CuI provenant du processus de transport est observée. Les mesures par DRX, de spectroscopie Raman et de photoluminescence ont confirmé la formation de la phase kësterite de CZTS.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail sur des cellules photovoltaïques est un objectif majeur dans l'évolution des sociétés, elle fournit de l'électricité en utilisant des matériaux semi-conducteurs avec des propriétés physique bien définis. Au niveau coût, les procédés de fabrication des cellules solaires CZTS par voie chimique sont très sollicités pour élaborer les couches minces à plusieurs composés, en particulier, la technique sol gel. L'influence de l'utilisation de la MEA et DEA comme stabilisateur ainsi que le nombre de revêtements par immersion sur les propriétés structurelles, compositionnelles, morphologiques, optiques et électriques des films ont été étudiés. D'après les résultats de la XRD, les films revêtus trois fois par immersion ont montré une très faible cristallinité, tandis qu'avec l'augmentation du nombre de revêtements par immersion, 5 à 7 fois, la nature polycristalline des films est apparue. L'analyse de la surface des échantillons a montré la rugosité appropriée des échantillons pour capturer plus de lumière incidente. Nous avons élaboré et étudié, les effets des paramètres expérimentaux sur les propriétés des couches séparément : (CdS, ZnO et CZTS). Les paramètres qui étaient variés se résument comme : la source de Cadmium (acétate et sulfate) pour la couche tampon CdS tandis que pour la couche absorbante de CZTS, nous avons étudié la concentration du cuivre, le temps de dépôt, la température du substrat.

Afin d'étudier la fonctionnalité des échantillons préparés comme couche absorbante potentielle dans une cellule solaire, une simulation numérique a été réalisée. Une cellule solaire expérimentale rapportée a été modélisée et simulée par SCAPS pour vérifier la validité du processus de calcul. Les résultats de la simulation ont révélé une remarquable amélioration de l'efficacité des cellules contenant la couche absorbante constituée de films préparés avec la DEA (environ 53% d'amélioration).

Cependant, nous allons nous orienter vers une couche molybdène flexible pour la fabrication de nouveaux cellules solaires en couche mince CZTS à haut rendement en raison de sa non toxicité et utilisant peu de matériaux.

Nous allons procéder au remplacement la couche de CdS qui est hautement toxique par la couche tampon de ZnS qui pourraient améliorer les performances de la cellule en raison de ces propriétés exceptionnelles et de ces éléments très abondant sur terre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : A. Labouret, J. P. Braun, P. Cumunel, B. Faraggi. Cellules solaires: les bases de l'énergie photovoltaïque. 5^e édition, (2010).
- [2] H. Zhang, et al., Effect of Zn(O,S) buffer layer on Cu₂ZnSnS₄solar cell performance from numerical simulation, J. Appl. Sci. Eng. (2017), <https://doi.org/10.6180/jase.2017.20.1.05>
- [3] . Fuhs, W.: Zinc oxide—a material for micro- and optoelectronic applications. NATO Sci. Ser. II Math. Phys. Chem. 194, 197–209 (2005)
- [4] K. Ellmer, Electrical properties, in: K. Ellmer, A. Klein, B. Rech (Eds.), Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells, Springer,Berlin, 2008, pp. 34–78.
- [5] A.E. Delahoy, S. Guo, Transparent conducting oxides for photovoltaics, in:A. Luque, S. Hegedus (Eds.), Handbook of Photovoltaic Science and Engineering,John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2011, pp. 716–796. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470974704.ch17>.
- [6]. Hannechi Yomna mémoire Masterprof, : Elaboration et caractérisation de couches minces de TiO₂/Si : Application à la réalisation d'une cellule solaire.
- [7] : BEN ABELADHIM Amin, Mémoire de master : « Dimensionnement d'une station de pompage photovoltaïque dans des sites isolés », Institut Supérieur des Sciences et Technologies de l'Environnement de Borj-Cedria,2014
- [8] : CHUBILLEAU Caroline, Thèse : « Influence d'inclusions de PbTe ou de ZnO sur les propeiétés thermoélectriques de matériaux skutterudites, Institut Jean lamour, 2010
- [9] H. Mathieu, "Physique des semiconducteurs et des composants électroniques", 2ème Edition, Masson, 1990.
- [10] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, Nature Energy, 2, 17032 (2017).
- [11] J. Benick, A. Richter, R. Muller, H. Hauser, F. Feldmann, P. Krenckel, S. Riepe, F. Schindler, M. C. Schubert, M. Hermle, A. W. Bett, S. W. Glunz. IEEE Journal of photovoltaics,7,1171-1175(2017).

[12] : KHERMANE Bourenane, « Production de l'énergie électrique » manuel de cours, Faculté d'électronique et d'informatique.

[13] First Solar Press Release, First solar builds the highest efficiency thin film PV cell on record, (2014).

[14] Horig, W., Neumann, H., Reccius, E., Moller, W., Kuhn, G., *Physica Status Solidi B*, 92, (1979) K1-K4

[15] T. Kato, A. Handa, T. Yagioka, T. Matsuura, K. Yamamoto, S. Higashi, J-L. Wu, K. F. Tai, H. Hiroi, T. Yoshiyama, T. Sakai, H. Sugimoto, 44th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington DC, 25-30 (2017).

[16] B. O'regan, M.Grätzel, *Nature*, 353, 737(1991).

[17] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, C. K. Young, R. Seungchan, S. Jangwon, S. Sang, *Science*, 348 (6240), 1234-1237, (2015).

[18] C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis, Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorg. Chem.* 52, 9019–9038 (2013). <https://doi.org/10.1021/ic401215x>

[19] Y. Takahashi, R. Obara, Z.Z. Lin, Y. Takahashi, T. Naito, T. Inabe, S. Ishibashi, K. Terakura, Charge-transport in tin-iodide perovskite CH₃NH₃SnI₃: origin of high conductivity. *Dalton Trans.* 40, 5563–5568 (2011). <https://doi.org/10.1039/C0DT01601B>

[20] J.H. Noh, S.H. Im, J.H. Heo, T.N. Mandal, S. Il Seok, Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic–organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Lett.* 13, 1764–1769 (2013). <https://doi.org/10.1021/nl400349b>

[21] T.M. Koh, T. Krishnamoorthy, N. Yantara, C. Shi, W.L. Leong, P.P. Boix, A.C. Grimsdale, S.G. Mhaisalkar, N. Mathews, Formamidinium tin-based perovskite with low Eg for photovoltaic applications. *J. Mater. Chem. A* 3, 14996–15000 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5TA00190K>

- [22]. S. Sun, T. Salim, N. Mathews, M. Duchamp, C. Boothroyd, G. Xing, T.C. Sum, Y.M. Lam, The origin of high efficiency in low-temperature solution-processable bilayer organometal halide hybrid solar cells. *Energy Environ. Sci.* 7, 399–407 (2014). <https://doi.org/10.1039/C3EE43161D>
- [23] S.D. Stranks, V.M. Burlakov, T. Leijtens, J.M. Ball, A. Goriely, H.J. Snaith, Recombination kinetics in organic–inorganic perovskites: excitons, free charge, and subgap states. *Phys. Rev. Appl.* 2, 034007 (2014). <https://doi.org/10.1103/PhysRevAp plied.2.034007>
- [24] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S.S. Lim, Y.M. Lam, M. Graetzel, S. Mhaisalkar, T.C. Sum, Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic–inorganic CH₃NH₃PbI₃. *Science* 342, 344–347 (2013). <https://doi.org/10.1126/science.1243167>
- [25] W.Q. Wu, F. Huang, D. Chen, Y.B. Cheng, R.A. Caruso, Thin films of dendritic anatase titania nanowires enable effective hole-blocking and efficient light-harvesting for high-performance mesoscopic perovskite solar cells. *Adv. Funct. Mater.* 25, 3264–3272 (2015). <https://doi.org/10.1002/adfm.201500616>
- [26] C.R. Kagan, D.B. Mitzi, C.D. Dimitrakopoulos, Organic–inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors. *Science* 286, 945–947 (1999). <https://doi.org/10.1126/science.286.5441.945>
- [27] F. Zuo, S.T. Williams, P.W. Liang, C.C. Chueh, C.Y. Liao, A.K.Y. Jen, Binary-metal perovskites toward high-performance planar-heterojunction hybrid solar cells. *Adv. Mater.* 26, 6454–6460 (2014). <https://doi.org/10.1002/adma.201401641>
- [28] Scofield JH, Duda A, Albin D, Ballard BL, Predecki PK. Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thinfilmsolar cells. *Thin Solid Films* 1995;260(1):26–31.
- [29] R. Menner, E. Gross, A. Eicke, et al. Proceedings of the 13th European photovoltaic solar energy Conference: Nice, France; 1995. p. 2067.
- [30] Hoffman RA, Lin JC, Chambers JP. The effect of ion bombardment on the microstructure and properties of molybdenum films. *Thin Solid Films* 1991;206(1–2):230–5
- [31] N. Nakayama, K. Ito, Sprayed films of stannite Cu₂ZnSnS₄, *Appl. Surf. Sci.* 92 (1996) 171–175.

- [32] K. Kim, I. Kim, Y. Oh, D. Lee, K. Woo, S. Jeong, J. Moon, Influence of precursor type on non-toxic hybrid inks for high-efficiency Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells, *Green Chem.* 16 (2014) 4323-4332.
- [33] Z. Su, J. Ming, R. Tan, X. Li, X. Zeng, S.K. Batabyal, L.H. Wong, Cation substitution of solution-processed Cu₂ZnSnS₄ thin-film solar cell with over 9% efficiency, *Adv. Energy Mater.* 4 (2015) 2–8.
- [34].Samira GUILTOUNI, Elaboration et etude structure à base de couches minces de ZnO et de chalcogenures(CIS,CZTS)pour des applications photovoltaïques,Mentouri – Constantine1,2017
- [35]S.Chen, J.Yang, X.G.Cong, A.Walsh, S.wei, *Phys.Rev.B*81(2010)245204.
- [36] H.Flammersberger, « Experimental study of Cu₂ZnSnS₄ thin films for solar cells », *Teknikvenskaper, Dpt.Engineering sciences, Examensarbete* (2010).
- [37] T.Kobayashi, K.Jimbo, K.Tsuchida, S.Shinod, T.Oyanagi, H.Katagiri, *Jnp.J.Appl*,44(2005)783.
- [38] H.Yoo, J.Kim, *Sol.Energ.Mater.Sol cells*, 95(2010)239.
- [39] N.Naghavi, D.Abou-Ras, N.Allsop, N.Barreau, S.Bücheler, A.Ennaoui, C.H.Fischer, C. Guillen, D.Hariskos, J.Herrero, R.Klenk, K.Kushiya, D.Lincot, R. Menner, T.Nakada, C.Platzer-Björkman, S.Spiering, A.N.Tiwari, T.Törndahl, *Prog.Photovol:Res. Appl.*, 18(2010) 411-433.
- [40]P.Boulanger, D.Desmettre, « Les trois voies de l'énergie solaire », *L'énergie Solaire, CLEF S CEA, N°44,* (2001)25-37.
- [41]J.J.Scragg,D.M.Berg,P.J.Dale, *J.Eletroanal.chem*, 646(2010)52.
- [42]A.Ennaoui, M.Lux-Steiner, A.Weber, D.Abou Ras,I.Kotschau, H.W.Schock, R.Schurr, A.Holzing, S.Jost, R.Hock, T.Voss, J.Schulze, A.Kirds,*Thin Solid Films*,517(2009)2511.
- [43] S.S.Mali, P.S.Shinde, C.A.Betty, P.N.Bhosale, Y.W.Oh, P.S.Patil, *J.Phys. Chem Solid*, 73(2012)735.

- [44] K.Wan,O.Gunawan, T.Todorov, B.Shin, S.J.Chey, N.A.Bojarzuk, D.Mitzi, S.Guha,pl.Phys.lett, 97(2010)143508.
- [45] A.Wangperawong, J.S.King,M.Herron, B.P.tron, K.Pangan-OKimoto, S.F.Bent, Thin Solid Films, 519(2011)2488.
- [46] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.-H. Wei, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 041903.
- [47] K. Ito, T. Nakazawa, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (11) (1988) 20942097.
- [48] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano,et al., Appl. Phys. Express 1 (4) (2008) 2. Article ID 041201.
- [49] J.H.N. Tchognia, B. Hartiti, A. Ridah, J.-M. Ndjaka, P. Thevenin, Opt.Mater. 57 (2016) 8592.
- [50] Jonathan James Scragg, Studies of Cu₂ZnSnS₄ Films Prepared by Sulfurisation of Electrodeposited Precursors, Thesis, University of Bath,May 2010.
- [51] N. Momose, M.T. Htay, T. Yudasaka, S. Igarashi, T. Seki, S. Iwano, et al.,Jpn. J. Appl. Phys. 50 (1) (2011) 4. part 3, Article ID 01BG09.
- [52] P.A. Fernandes, P.M.P. Salome, A.F. da Cunha, Semicond. Sci. Technol.24 (2009) 105013.
- [53] M.T. Htay, Y. Hashimoto, N. Momose, K. Sasaki, H. Ishiguchi, S.Igarashi, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 032301.
- [54] Nguyen, M., Ernits, K., Tai, K.F., Ng, C.F., Pramana, S.S., Sasangka, W.A., Batabyal, S.K., Holopainen, T., Meissner, D., Neisser, A., Wong, L.H.: ZnS bufer layer for Cu₂ZnSn(SSe)₄ monograin layer solar cell. Sol. Energy 111, 344–349 (2015)
- [55] Jhuma, F.A., Shaily, M.Z., Rashid, M.J.: Towards high efciency CZTS solar cell through bufer layer optimization. Mater. Renew. Sustain. Energy 8(6), 1–7 (2019)
- [56] F.A. Jhuma, M.Z. Shaily, M.J. Rashid, Mater. Renew. Sustain. Energy 8 (2019) 6.
- [57] Nasiri, N.; Bo, R.; Wang, F.; Fu, L.; Tricoli, A. Ultraporous Electron-Depleted ZnO Nanoparticle Networks for Highly Sensitive Portable Visible-Blind UV Photodetectors. Adv. Mater. 2015, 27, 4336–4343.

- [58] Bo, R.; Nasiri, N.; Chen, H.; Caputo, D.; Fu, L.; Tricoli, A. LowVoltage High-Performance UV Photodetectors: an Interplay between Grain Boundaries and Debye Length. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 2606–2615.
- [59] Nasiri, N.; Bo, R.; Fu, L.; Tricoli, A. Three-Dimensional NanoHeterojunction Networks: a Highly Performing Structure for Fast Visible-Blind UV Photodetectors. *Nanoscale* 2017, 9, 2059–2067.
- [60] Nasiri, N.; Bo, R.; Hung, T. F.; Roy, V. A. L.; Fu, L.; Tricoli, A. Tunable Band-Selective UV-Photodetectors by 3D Self-Assembly of Heterogeneous Nanoparticle Networks. *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 7359–7366
- [61] Nasiri, N.; Bo, R.; Chen, H.; White, T. P.; Fu, L.; Tricoli, A. Structural Engineering of Nano-Grain Boundaries for Low-Voltage UV-Photodetectors with Gigantic Photo- to Dark-Current Ratios. *Adv. Opt. Mater.* 2016, 4, 1787–1795.
- [62] Zhang, X.; Wu, J.; Wang, J.; Yang, Q.; Zhang, B.; Xie, Z. LowTemperature All-Solution-Processed Transparent Silver NanowirePolymer/AZO Nanoparticles Composite Electrodes for Efficient ITO-Free Polymer Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 34630–34637
- [63] Gaceur, M.; Dkhil, S. B.; Duche, D.; Bencheikh, F.; Simon, J.-J.; Escoubas, L.; Mansour, M.; Guerrero, A.; Garcia-Belmonte, G.; Liu, X.; Fahlman, M.; Dachraoui, W.; Diallo, A. K.; Videlot-Ackermann, C.; Margeat, O.; Ackermann, J. Ligand-Free Synthesis of AluminumDoped Zinc Oxide Nanocrystals and Their Use as Optical Spacers in Color-Tuned Highly Efficient Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 243–253.
- [64] Lee, D.-J.; Kim, H.-M.; Kwon, J.-Y.; Choi, H.; Kim, S.-H.; Kim,K.-B. Structural and Electrical Properties of Atomic Layer Deposited Al-Doped ZnO Films. *Adv. Funct. Mater.* 2011, 21, 448–455
- [65] Lany, S.; Zunger, A. Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides. *Phys. Rev. Lett.* 2007, 98, No. 045501.
- [66] Ma, W.; Luo, Y.; Nian, L.; Wang, J.; Wen, X.; Liu, L.; Hanif, M.; Xie, Z.; Ma, Y. Construction of Layered Structure of Anion-Cations to Tune the Work Function of Aluminum-Doped Zinc Oxide for Inverted Polymer Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 10513–10519.

- [67] Liu, X.; Li, X.; Li, Y.; Song, C.; Zhu, L.; Zhang, W.; Wang, H.- Q.; Fang, J. High-Performance Polymer Solar Cells with PCE of 10.42% via Al-Doped ZnO Cathode Interlayer. *Adv. Mater.* 2016, 28, 7405–7412.
- [68] Tseng, Z.-L.; Chiang, C.-H.; Chang, S.-H.; Wu, C.-G. Surface Engineering of ZnO Electron Transporting Layer via Al Doping forHigh Efficiency Planar Perovskite Solar Cells. *Nano Energy* 2016, 28,311–318.
- [69] H. Sutanto, S. Wibowo, I. Nurhasanah, E. Hidayanto, and H.Hadiyanto, “Ag doped ZnO thin films synthesized by spray coating technique for methylene blue photodegradation under UV irradiation,” *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 2016, Article ID 6195326, 6 pages, 2016.
- [70] Sakka, S. (1985) Sol-gel synthesis of glasses: present and future. *American Ceramic Society Bulletin*, 64, 1463–1466.
- [71] Kavanagh, Y. & Cameron, D.C. (2001) Zinc sulfide thin films produced by sulfidation of sol-gel deposited zinc oxide. *Thin Solid Films*, 398–399, 24.
- [72] Kaur, J., Kumar, R. & Bhatnagar, M.C. (2007) Effect of indium-doped SnO₂ nanoparticles on NO₂ gas sensing properties. *Sensors and Actuators B*, 126, 478–484.
- [73] Lee, J.-H. & Park, B.-O. (2003) Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method. *Thin Solid Films*, 426, 94–99.
- [74] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction* Reading, Addison-Wesley,London, 1978.
- [75]. A. Abdolahzadeh Ziabari, N.M. Zindanlou, J. Hassanzadeh, S. Golshahi, A.B. Khatibani, Fabrication and study of single-phase high-hole-mobility CZTS thin films for PV solar cell applications: Influence of stabilizer and thickness, *Journal of Alloys and Compounds* (2020), doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155741>
- [76] B. L. Guo, Y. H. Chen, X. J. Liu, W. C. Liu, A. D. Li, Optical and electrical properties study of sol-gel derived Cu₂ZnSnS₄ thin films for solar cells, *AIP Adv.* 4 (2014) 097115.
- [77] K.S. Gour, A.K. Yadav, O.P. Singh, V.N. Singh, Na incorporated improved properties of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin film by DC sputtering, *Vacuum* 154 (2018) 148–153.

- [78] A. Khalkar, K.-S. Lim, S.-M. Yu, S.P. Patole, J.-B. Yoo, Effect of growth parameters and annealing atmosphere on the properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by cosputtering, *Int. J. Photoenergy* 2013 (2013).
- [79] A. Safdar, M. Islam, M. A. Akram, M. Mujahid, Y. Khalid, S. Ismat Shah, Reaction time and film thickness effects on phase formation and optical properties of solution processed Cu₂ZnSnS₄ thin films, *J. Mater. Eng. Perform.* 25 (2016) 457–465.
- [80] U. Syafiq, N. Ataollahi, R. Di Maggio, P. Scardi, Solution-Based Synthesis and Characterization of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) Thin Films, *Molecules* 2019 (24) 3454.
- [81] V. P. Geetha Vani, M. Vasudeva Reddy, K. T. Ramakrishna Reddy, *ISRN Condens. Matter Phys.* 10 (2013) 1.
- [82] E. Aydin, N. D. Sankir, H. Unver, E. Uluer, *Inter. J. Renew. Energy Res.*, 2 (2012) 491.
- [83] M. Oztas, *Chin. Phys. Lett.* 25 (2008) 4090.
- [84] H. Katagiri, K. Jimbo, M. Tahara, H. Araki, K. Oishi, The influence of the composition ratio on CZTS-based thin film solar cells, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1165 (2009) M04–01.
- [85] A. Abdolahzadeh Ziabari, F. E. Ghodsi, Surface morphology and optoelectronic studies of sol–gel derived nanostructured CdO thin films: heat treatment effect, *J. Mater. Sci: Mater.Electron.* 23 (2012) 1628–1639.
- [86] A. Abdolahzadeh Ziabari, F. E. Ghodsi, Growth, characterization and studying of sol–gel derived CdS nanocrystalline thin films incorporated in polyethyleneglycol: Effects of post-heat treatment, *Sol. Energy Mat. Sol. Cells* 105 (2012) 249–262.
- [87] A. Abdolahzadeh Ziabari, F. E. Ghodsi, G. Kiriakidis, Correlation between morphology and electro-optical properties of nanostructured CdO thin films: Influence of Al doping, *Surf. Coat.Technol.* 213 (2012) 15–20.
- [88] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phy. Status Solidi B* 15 (1966) 627–637.

- [89] S. Röhle, Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells, Sol. Energy 130 (2016) 139–147.
- [90] A. Nagaoka, H. Miyake, T. Taniyama, K. Kakimoto, Y. Nose, M.A. Scarpulla, K. Yoshino, Effects of sodium on electrical properties in Cu₂ZnSnS₄ single crystal, Appl. Phys. Lett. 104 (2014) 1–4.
- [91] Z. Su, C. Yan, K. Sun, Z. Han, F. Liu, J. Liu, Y. Lai, J. Li, Y. Liu, Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sulfurizing stacked precursor thin films via successive ionic layer adsorption and reaction method, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 7678–7682.
- [92] V. Kosyak, N.B. Mortazavi Amiri, A.V. Postnikov, M.A. Scarpulla, Model of native point defect equilibrium in Cu₂ZnSnS₄ and application to one-zone annealing, J. Appl. Phys. 114 (2013) 1–16.
- [93] W. Wang, G. Chen, H. Cai, B. Chen, L. Yao, M. Yang, S. Chen, Z. Huang, The effect of SnS₂ secondary phases on Cu₂ZnSnS₄ solar cells: a promising mechanical exfoliation method for its removal, J. Mater. Chem. A. 6 (2018) 2995–3004.
- [94] A. Tang, J. Liu, J. Ji, M. Dou, Z. Li, F. Wang, One-step electrodeposition for targeted offstoichiometry Cu₂ZnSnS₄ thin films. Appl. Surf. Sci. 383 (2016) 253–260.
- [95] A. Nagaoka, K. Yoshino, H. Taniguchi, T. Taniyama, H. Miyake, Preparation of Cu₂ZnSnS₄ single crystals from Sn solutions. J. Cryst. Growth 341 (2012) 38–41.
- [96] C. Su, T. Kuo, P. Chen, Y. Chiu, P. Lin, C. Chang, Preparation and characterization of CZTS target and thin film using multi-stage hot-processing process and pulsed laser deposition, Ceram. Intl. 44 (2018) S96–S99.
- [97] S. Adachi, Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2005.

- [98] K. Sun, C. Yan, J. Huang, K. Sun, H. Sun, L. Jiang, X. Deng, J. Stride, X. Hao, F. Liu, Minority lifetime and efficiency improvement for CZTS solar cells via Cd ion soaking and post treatment, *J. Alloys Compd.* 750 (2018) 328–332.
- [99] A. Nagaoka, K. Yoshino, H. Taniguchi, T. Taniyama, K. Kakimoto, H. Miyake, Growth and characterization of Cu₂ZnSnS₄ single crystals. *Phys. Status Solidi A* 210(2013) 1328–1331.
- [100] B. Liu, J. Guo, R. Hao, L. Wang, K. Gu, S. Sun, A. Abuduwayiti, Effect of Na doping on the performance and the band alignment of CZTS/CdS thin film solar cell. *Sol. Energy* 201 (2020) 219–226.
- [101] S. O. Kasap, *Optoelectronics & Photonics: Principles & Practices: International Edition*, ed.Pearson Higher, London, England, 2013.

Abibe DIOP

MEMOIRE DE MASTER

Thème :

Fabrication et étude de films minces monophasés de CZTS à mobilité de trous élevée pour les applications de la cellule solaire PV : influence du stabilisateur et de l'épaisseur

Mémoire soutenu le 10/07/2021 devant le jury composé de :

| | | | | |
|--------------|--------|------------|-------------|---------------------------------|
| M. Omar | SAKHO | (FST/UCAD) | Président | Maitre de conférences |
| M. Moustapha | DIENG | (FST/UCAD) | Encadreur | Professeur Titulaire |
| M. Mor | NDIAYE | (FST/UCAD) | Examinateur | Maitre de conférences Titulaire |
| M. Demba | DIALLO | (FST/UCAD) | Examinateur | Docteur |

Résumé:

Le kestérite, ou $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), est un matériau semi-conducteur composé uniquement d'éléments abondants. Le gap direct est 1.5 eV en fait d'excellent candidat pour remplacer les absorbeurs actuellement utilisés en couches minces. Dans la présente étude, des films minces de CZTS à mobilité de trou élevée et monophasés ont été préparés par la méthode facile sol-gel à basse température, en mettant l'accent sur le rôle de la monoéthanolamine (MEA) et de la diéthanolamine (DEA) comme stabilisateur et sur le nombre de couches de revêtement par immersion. Les résultats montrent la formation de films minces de CZTS monophasés à cristallinité élevée avec la DEA comme stabilisateur. L'épaisseur des films préparés par DEA est supérieure à celle de la MEA. L'analyse de la composition des films a montré la formation d'échantillons pauvres en Cu et riches en Zn qui sont appropriés pour les cellules solaires en utilisant de la DEA. Leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques ont été étudiées.

L'analyse par DRX de la surface des films minces a révélé une rugosité appropriée pour capturer la majeure partie de la lumière incidente.

Un recuit du film a permis d'améliorer la performance de la cellule et d'obtenir expérimentalement une conversion de rendement de 7,62% avec une tension à circuit ouvert $V_{oc}=0,69$ V, une densité de courant de circuit $J_{cc} = 20,03 \text{ mA/cm}^2$ et un facteur de forme $FF=55,2$ qui sont sensiblement égales aux valeurs simulées

Mots Clés : Kestérite, couche mince, CZTS, sol-gel, couche tampon CdS