

*Les techniques de
caractérisation.*

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

III.1. Diffraction des Rayon X(DRX)

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

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{III.1})$$

λ : est la longueur d'onde du faisceau monochromatique incident (en Å)

θ : représente le demi-angle de déviation (en rad) et d_{hkl} correspond à la distance inter-réticulaire (en Å) entre deux plans cristallographiques successifs aux indices (h, k,l).

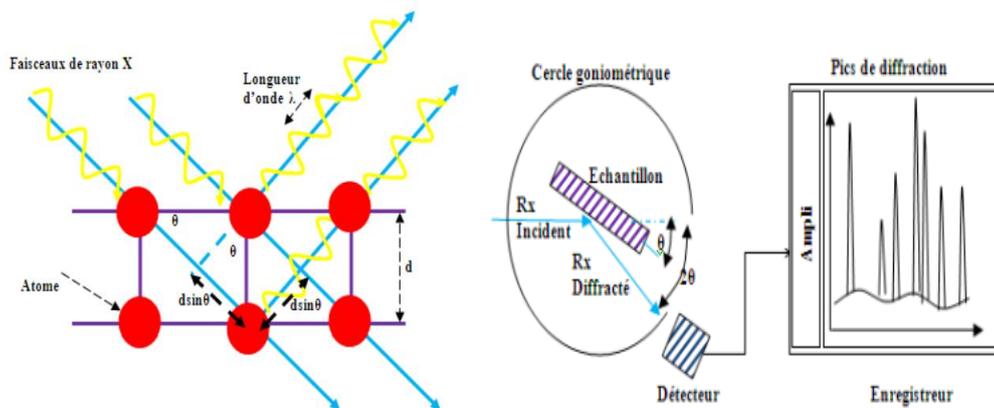


Figure III. 1.Principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin [23].

III.2. Spectroscopie Raman

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

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

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

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

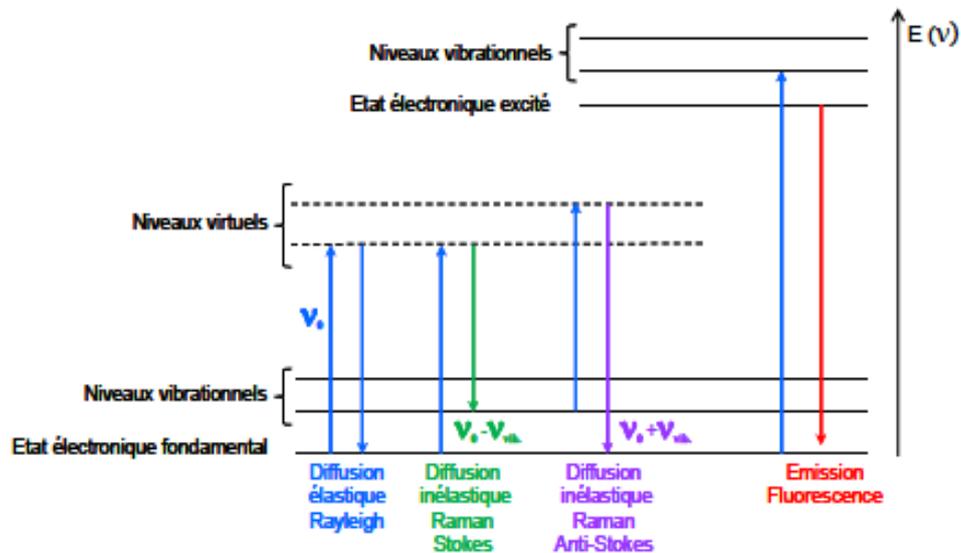


Figure III. 2 Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman.

III.3. Microscopie électronique à balayage MEB

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



Figure III. 3. Microscopie électronique à balayage MEB

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

III.4. Spectrophotomètre UV-VIS

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

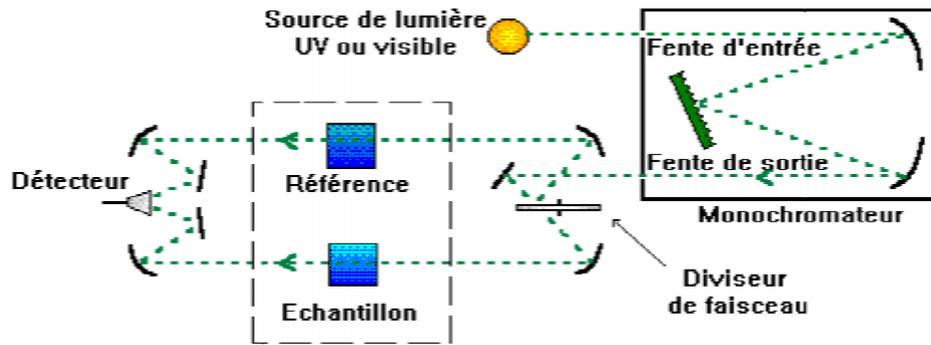


Figure III. 4 Principe de la spectroscopie UV.VIS.

III.4 .1 Mesure de l'épaisseur

Nous avons utilisé la méthode des franges d'interférences (décrite ci-dessous) pour estimer les épaisseurs de nos échantillons les constantes physiques utilisées dans les calculs sont définies dans la figure III.5. n_0 est l'indice de l'air, T est la transmission, n et s sont les indices de réfraction du film et de substrat respectivement.

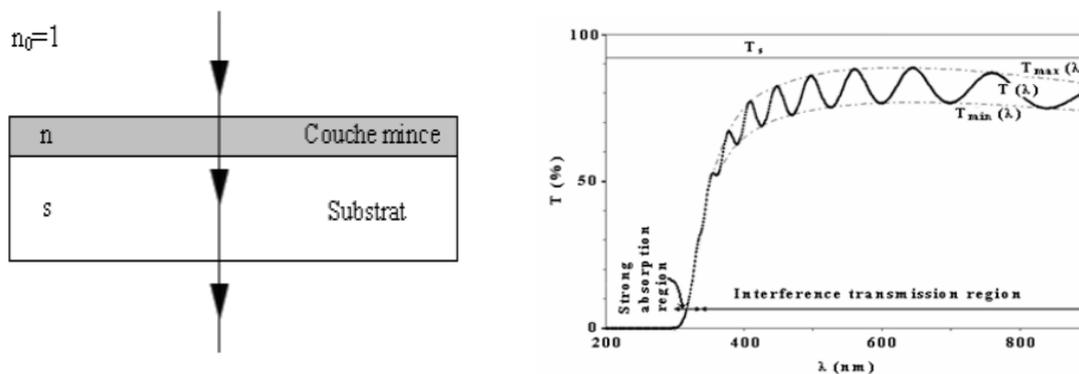


Figure III. 5 Couche mince absorbante déposé sur un substrat transparent épais

Dans le cas où la couche est épaisse et lisse, des réflexions multiples de la lumière se font entre la surface de la couche/ substrat et couche /air, ce qui provoque l'apparition, sur le spectre de transmission, des franges avec des minima et des maxima d'interférences en fonction de la longueur d'onde, (figure III.5.b). Soient n_1 et n_2 les indices de réfractons de la couche pour deux maximums adjacents correspondant aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 . L'épaisseur de la couche est donnée par

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{III.2})$$

n_1 et n_2 sont tirés de la relation

$$n_{12} = \sqrt{N_{12} + \sqrt{N_{12}^2 - S^2}} \quad (\text{III.3})$$

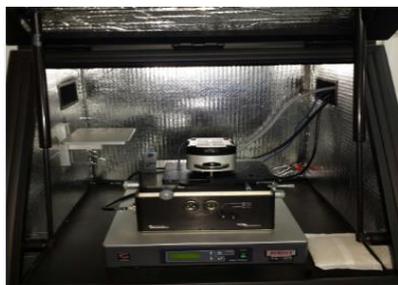
N peut être calculé par la relation

$$N_{12} = 2S \left[\frac{(T_{max12} - T_{min12})}{T_{max12} T_{min12}} \right] + \left(S^2 + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{III.4})$$

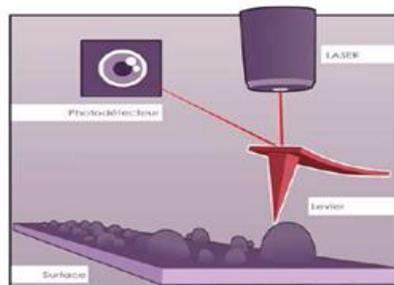
T_{min} et T_{max} : la transmission minimale et maximale respectivement pour la même longueur d'onde.

III.5. Microscopie à force atomique (AFM)

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



A



B

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

III.6. Mesures de résistivité 4 pointes

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



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

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

$$R_{\square} [\Omega] = C_f \frac{V}{I}$$

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

Dans le cas général : $C_f \cong 4.532$ si les quatre pointes sont alignées, et $C_f \cong 9.06$ si les

4 pointes forment un carré [26].

*Chapitre IV : Résultats
expérimentaux et
discussions*

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

IV.1. Elaboration des échantillons

L'élaboration des échantillons comporte les étapes suivantes :

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

IV.1.1. Préparation de la solution

a) Détermination de la molarité du composé Cu_2ZnSnS_4 .

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

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

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

CHAPITRE IV

précurseurs	$(C_4H_6CuO_4.H_2O)$	$(C_4H_6O_4Zn. 2H_2O)$	$(SnCl_2.2H_2O)$	$SC(NH_2)_2$
Masse molaire (g/mol)	199.65	219.51	225.63	76.11
Masse utilisée (g)	0.135	0.25	0.112815	0.190275

Tableau IV. 1 Masse de précurseur utilisée pour la synthèse de Cu_2ZnSnS_4



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

IV.1.2. Nettoyage des substrats

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

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

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

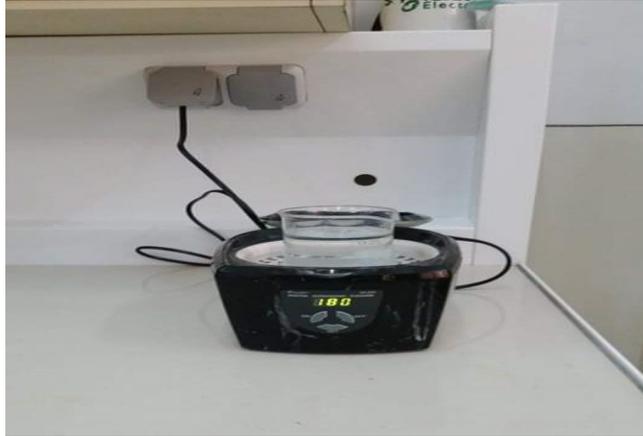


Figure IV. 2. Nettoyage des substrats dans un bain ultra-sonique.

IV.1.3. Dépôt des couches minces

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



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

IV.2. Caractérisations structurales

IV.2.1. Diffraction des rayons X

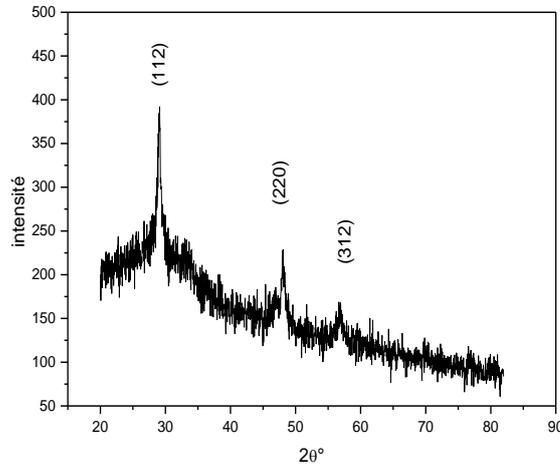


Figure IV. 4. Spectres de diffraction des rayons X des couches Cu₂ZnSnS₄ [27].

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

IV.3. Caractérisations optiques

IV.3.1. Effet de température du substrat

A) Spectres de transmission

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

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

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

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

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

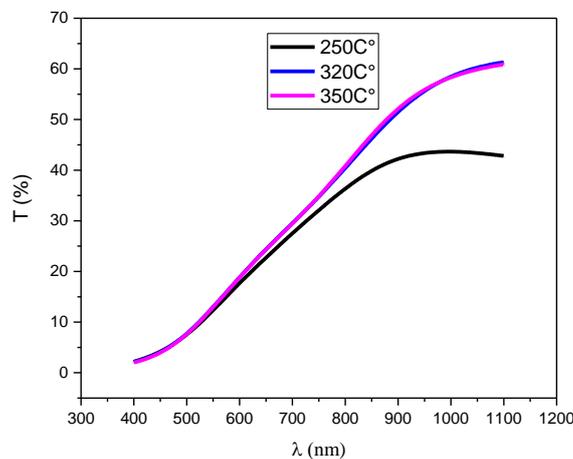


Figure IV. 5. Spectres de transmission optique des films minces de CZTS en fonction de la Température du substrat.

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

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

b) Spectres absorption

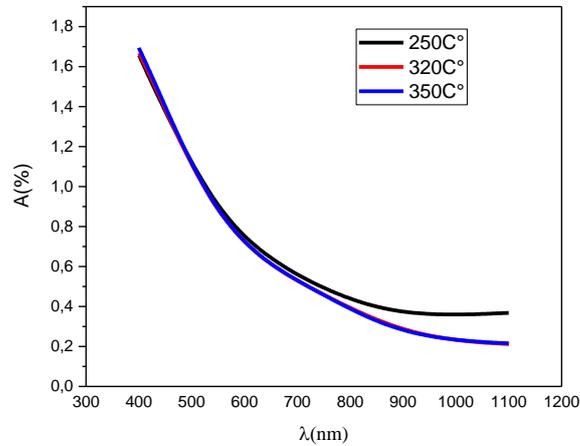


Figure IV. 6 . Spectres d'absorption optique des films minces de CZTS en fonction de la Température du substrat

La Figure IV.6, montre les spectres d'absorptions des films minces de la CZTS, On remarque que l'absorption des spectres présentent presque la même allure pour les trois cas. Les films sont fonction de la température, plus la température augmente plus les couches minces absorbent moins, toutes les couches absorbent au-delà de 700 nm (visible).

IV.3.2. Effet de l'épaisseur

A) Spectres Transmissions

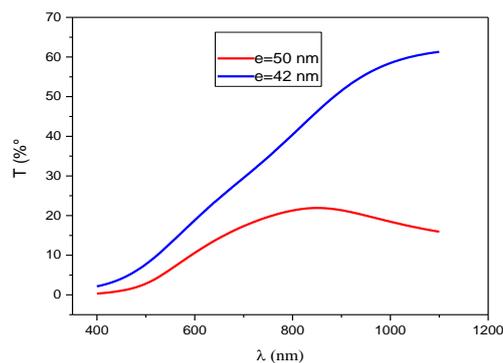


Figure IV. 7. Spectres de transmission optique des films minces de CZTS en fonction de l'épaisseur des couches minces.

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

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

B) Spectres Absorptions

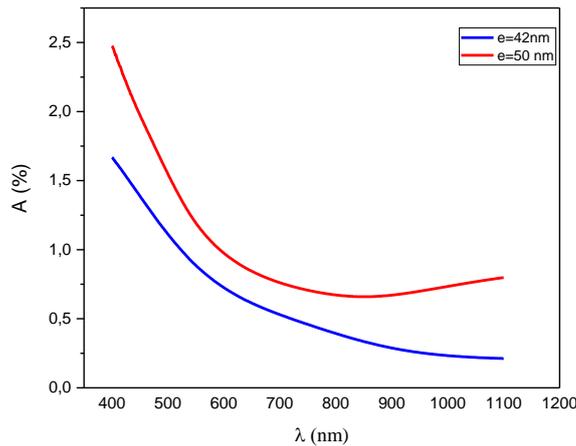


Figure IV. 8. Spectres d'absorptions optiques des couches minces de la CZTS en fonction de l'épaisseur des couches minces

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

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

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

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C = \log \tag{IV.2}$$

A= absorbance (sans unité).

L : Largeur de la cuve (en cm).

CHAPITRE IV

ϵ = Coefficient d'absorption molaire (en $\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{L}$).

C : Concentration molaire (mol.L^{-1}).

I_0 : Intensité de la longueur d'onde transmise.

$$T = \frac{I_t}{I_0} * 100 \quad (\text{IV.3})$$

Où

$$\frac{I_t}{I_0} = \frac{T}{100} = e^{-\alpha d} \quad (\text{IV.4})$$

I_0 : Intensité de la lumière incidente.

I_t : Intensité lumineuse transmise.

α : Coefficient d'absorption et d est l'épaisseur de la couche.

On peut écrire donc

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right) \quad (\text{IV.5})$$

Si on exprime T (λ) en %, cette expression devient

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

Dans notre cas, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante :

$$\alpha h\nu = [h\nu - E_g]^{1/2} \quad (\text{IV.7})$$

A : Constante.

E_g (eV) : Gap optique.

$h\nu$: Energie d'un photon.

On définit la densité optique DO par

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

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

$$h\nu(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda(\text{\AA})} \quad (IV.9)$$

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

IV.4.1. Effet de température du substrat

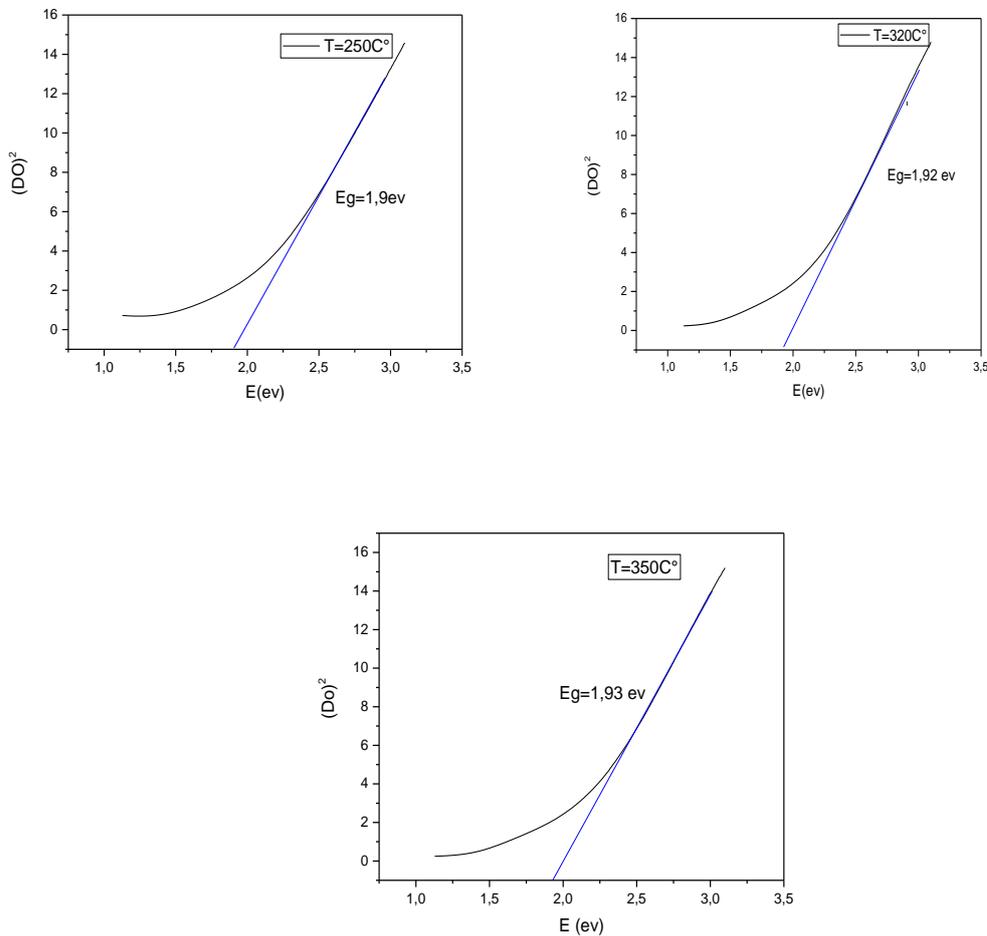


Figure IV. 9. Valeurs des gaps optiques de la CZTS en couches minces en fonction de la Température du substrat

A partir des spectres de transmissions, nous avons déduit les valeurs du gap optique E_g des couches minces de la CZTS, et ce, suivant la méthode décrite dans la partie précédente. La Figure IV.9 présente la variation d'énergie du gap des couches CZTS en fonction de la température du substrat. Comme on peut le voir, pour l'ensemble des couches, le gap optique obtenu varie dans la gamme 1.90 eV - 1.94 eV. D'après la littérature [31], les résultats trouvés sont en bon accord avec les valeurs du gap du matériau CZTS. Comme on peut le voir ; l'effet de la température est accompagné par un léger élargissement du gap chaque fois qu'augmente la température de dépôt (dans ce cas le gap a augmenté de 1.92 à 1.93 eV), ceci s'explique par l'effet quantique dû à la réduction significative de la taille des grains [32].

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

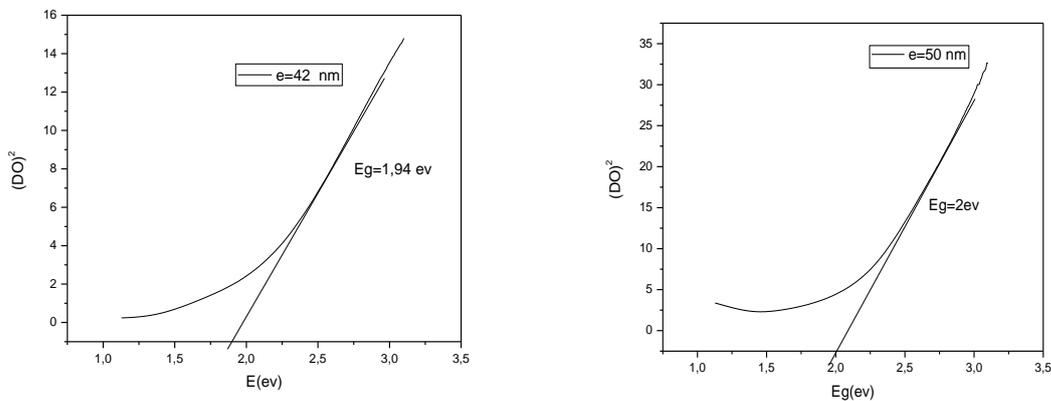


Figure IV. 10. Valeurs des gaps optiques de CZTS en fonction de l'épaisseur des couches minces.

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

- décalage du seuil d'absorption vers les fortes longueurs d'ondes
- La déformation du réseau (l'évolution des contraintes en fonction de l'épaisseur).

CHAPITRE IV

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

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

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

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

Conclusion générale

Conclusion

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

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

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

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

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

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

*Références
Bibliographiques*

Références Bibliographiques

- [1]: Zimmer, Klaus, et al. "In-process evaluation of electrical properties of CIGS solar cells scribed with laser pulses of different pulse lengths." *Physics Procedia* 56: 1024-1033, (2014).
- [2]: Iljina, J et al. "Formation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber layers for solar cells by electrodeposition-annealing route." *Thin Solid Films* 537: 85-89, (2013).
- [3]: Todorov, Teodor K., et al. "Solution-processed Cu (In, Ga)(S, Se) 2 absorber yielding a 15.2% efficient solar cell." *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 21, 82-87, (2013).
- [4]: Abdallah, Zohra, Fatima Boubekour, and Abdelkrim Rouabhia. *Etude des kesterites (CZTS), pour des applications photovoltaïques*. Diss. Université Ahmed Draïa-Adrar, (2016).
- [5]: Wang, Hongxia, and John Bell. "Thin Film Solar Cells Based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Absorber." *Engineering Asset Management and Infrastructure Sustainability*. Springer, London. 1011-1018, (2012).
- [6]: Bais, Pierre, et al. "Cationic and anionic disorder in CZTSSe kesterite compounds: a chemical crystallography study." *Inorganic Chemistry* 56, 11779-11786, (2017).
- [7]: Matsushita, Hiroaki, et al. "Thermal analysis and synthesis from the melts of Cu-based quaternary compounds Cu-III-IV-VI_4 and $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ (II= Zn, Cd; III= Ga, In; IV= Ge, Sn; VI= Se)." *Journal of Crystal Growth* 208, 416-422, (2000).
- [8] : Guitouni, Samira. *Elaboration et étude de structures à base de couches minces de ZnO et de chalcogénures (CIS, CZTS) pour des applications photovoltaïques*. Thèse de doctorat université de constantine, (2017).
- [9]: Daranféd, Ouarda. "Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$." Thèse de doctorat Constantine 1, (2013).
- [10]: Zhang, Jun, et al. " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sulfurization of ion beam sputtered precursor and their electrical and optical properties." *Rare metals* 25, 315-319, (2006).
- [11]: Tanaka, Tooru, et al. "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by hybrid sputtering." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66, 1978-1981, (2005).
- [12] : Sagna, Alphousseyni. *Etude et élaboration par Close-Spaced Vapor Transport (CSVT), d'absorbants $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en couches minces polycristallines destinées à la réalisation de photopiles à faible coût*, Thèse de doctorat, Perpignan, (2016).
- [13]: Tanaka, Kunihiko, Noriko Moritake, and Hisao Uchiki. "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91, 1199-1201, (2007).
- [14]: Mouhli, K., and K. Taraft. "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol gel, mémoire doctorat, Université de Bejai." ,(2010).
- [15]: Ghazzal, Mohamed Nawfal. Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes: application aux couches minces de TiO₂, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine-Metz, (2008).
- [16]: <https://couleur-science.eu/?d=2015/10/28/18/55/14-cest-quoi-un-semi-conducteur.le> 15/05/2017.
- [17]: Jouili, Mohamed. Caractérisations mécaniques et microstructurales des films de zircone obtenus par mocvd et Sol-Gel. Diss. (2011).
- [18]: I.Waledlengooro, you m chankang, taka fumikomiya, kikuo, okuyama and Noborotohge, Jpn. *Japanese Journal of Applied Physics*, L288, (1998).
- [19]: Rabaste, Sebastien. Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel: applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, (2003).
- [20]: O.Boussoum, Analyse asymptotique de quelques problèmes de couches minces thèse de magister, université Mouloud Maameri Tizi-Ouzou,(2011).
- [21]: F. Sella, X. Moghrabi, "La fabrication des écrans à cristaux liquides à matrice active les améliorations visent à diminuer les coûts pour rendre les grands formats accessibles un public plus large", Promotion IFI (2003).
- [22]: Washio, Tsukasa, et al. "6% Efficiency Cu₂ZnSnS₄-based thin film solar cells using oxide precursors by open atmosphere type CVD." *Journal of Materials Chemistry* 22, 4021-4024, (2012).
- [23]: M. Maâche, "Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse" Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2005).
- [24]: Huertas, Géraldine. Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des microbatteries au lithium Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, (2006).
- [25]: Fernandes, P. A., P. M. P. Salomé, and A. F. Da Cunha. "Study of polycrystalline Cu₂ZnSnS₄ films by Raman scattering." *Journal of alloys and compounds* 509, 7600-7606, (2011).
- [26]: Just, Justus, et al. "Determination of secondary phases in kesterite Cu₂ZnSnS₄ thin films by x-ray absorption near edge structure analysis." *Applied physics letters* 99, 262105, (2011).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [27]: L. Dabache, Synthèse des couche minces de Kesterite, l'effet du recuit sous vide, Mémoire de Mastre, Univ Ferhat Abbas-Sétif 1,(2019).
- [28]: Courel, Maykel, et al. "Optimization of physical properties of spray-deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films for solar cell applications." *Materials & Design* 114, 515-520, (2017).
- [29]: Hunge, Y. M., et al. "Visible light assisted photoelectrocatalytic degradation of sugarcane factory wastewater by sprayed CZTS thin films." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 111, 176-181, (2017).
- [30]: S.Blilita,Elaboration et étude des propriétés des couche minces de SnO_2 déposé par dip coating et spray ultrasonique Mémoire de Mastre,Univ Ferhat Abbas-Sétif 1,(2020).
- [31]: Pal, Krishan, et al. "Current challenges and future prospects for a highly efficient (> 20%) kesterite CZTS solar cell: A review." *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 196,138-156, (2019).
- [32]: Leitao, J. P., et al. "Photoluminescence and electrical study of fluctuating potentials in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin films." *Physical Review B* 84, 024120, (2011).
- [33]: J. Tauc, A. Menth, "States in the gap", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 8, 569-585, (1972).
- [34]: L. A. Goodman, "Liquid-crystal displays-electro-optic effects and addressing techniques", *RCA Review*, 35, 613-651, (1974).
- [35]: J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, "Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition", *Materials Science Chapitre III115and Engineering B*, 103, 9-15, (2003).
- [36]: M-C. Jun, S-U. Park, J-H. Koh, "Comparative studies of Al-doped ZnO and Ga-doped ZnO transparent conducting oxide thin films", *Nanoscale research letters*, 7, 639 (1-6), (2012).

Résumé

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

Abstract

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

