

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS – SETIF-1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département d'Electronique

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Electronique

Par

KEROUR SAFIA

THÈME

**Cellules solaires en couches minces à base du
 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ et des matériaux non polluants:
Etude et optimisation**

Soutenue le 23/06/2022 devant le Jury:

HASSAM Abdelouahab	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif-1	Président
BOULOUDA Abdesselam	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif-1	Directeur de thèse
MESSOUS Ammar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif-1	Examineur
MAHAMDI Ramdane	Professeur	Univ. M.B. Batna 2	Examineur
BERRAH Smaïl	Professeur	Univ. A. M. Béjaïa	Examineur
Khiredine Abdelkrim	Professeur	Univ. A. M. Béjaïa	Examineur
DJESSAS Kamal	Professeur	Univ. Perpignan-France	Invité

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie le tout puissant ALLAH, clément et miséricordieux de m'avoir donné le courage et la patience nécessaires pour l'aboutissement de ce travail.

C'est avec beaucoup d'émotions et de sincérité que je tiens à remercier mon directeur de thèse, Monsieur **BOULOUFA Abdesselam**, Professeur à l'université Ferhat Abbas, Sétif-1, qui a suivi pas à pas le déroulement de ce travail. Je le remercie de m'avoir donné l'opportunité de me former, de travailler au sein de son équipe de recherche au laboratoire d'électrochimie et matériaux (LEM) et pour tout ce qu'il m'a appris au niveau scientifique et professionnel. Je suis également heureuse de lui témoigner ici mon attachement et ma reconnaissance pour son attention et surtout la bienveillance avec laquelle il a constamment guidé et encouragé ce travail et pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de cette longue et belle aventure scientifique.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **HASSAM Abdelouahab**, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif-1, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

Je remercie vivement Monsieur MESSOUS Ammar, Professeur à l'université Ferhat Abbas, Monsieur **MAHAMDI Ramdane**, Professeure à l'université Mostefa Ben Boulaïd, Batna-2, Monsieur **BERRAH Smaïl**, Professeur à l'université Abderrahmane Mira, Béjaïa, et Monsieur **Khiredine Abdelkrim**, Professeur à l'université Abderrahmane Mira, Béjaïa, qui me font l'honneur d'accepter la charge d'examineur de ma thèse et de me consacrer leurs temps.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur DJESSAS Kamal, professeur et directeur de recherche au laboratoire Procédés Matériaux et Energies Solaires (PROMES/CNRS)-Université Via Domitia de Perpignan, France, d'avoir fourni les moyens du laboratoire, son savoir faire et son temps précieux pour l'élaboration des lingots présentés dans ce projet d'étude. Sans oublier Kahina Medjnoune et Alphousseyni Sagna.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur GAUFFIER Jean-Luc, Maître de conférences à l'INSA de Toulouse-France, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire de micro-fabrication du département de Physique de l'INSA de Toulouse, pour l'aide qu'il m'a apportée pour l'élaboration des lingots et les différentes caractérisations, pour ces nombreux conseils scientifiques et techniques. Je suis vivement reconnaissante pour son comportement aimable, sa gentillesse et sa sympathie pendant mes séjours à Toulouse. C'est

le type des personnes qu'on ne rencontre pas souvent dans la vie. Mes remerciements s'adressent aussi à ses collègues Stéphanie, Simon et Lize, une pensée à Benoît, paix à son âme.

Une mention très particulière à ma partenaire d'aventure MERYEM, binôme de parcours le long de toutes ces années, qui a toujours su me motiver, me supporter, m'épauler et me pousser en avant. *MERCI* pour tous nos moments de joie et de bonheur.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble de l'équipe du laboratoire LEM. Merci tout particulièrement à Madame Oulmi Nora et M. Mayouche Rabie pour leurs précieuses aides et surtout pour leurs encouragements et leurs disponibilités le long de préparation de ce travail.

Des remerciements spéciaux à l'ensemble du personnel de l'unité des matériaux émergents, en particulier Akram.

Je suis très reconnaissante envers ma famille, en particulier ma chère mère Fatma, mon père Mohamed Bachir, mes frères Rabah, Adel, Redouane et Hicham et ma sœur Siham pour leurs encouragements, la confiance et le soutien moral dont ils ont fait preuve tout au long de ces années de thèse. J'exprime aussi une tendre pensée à mon frère Nafaâ, pour son soutien inconditionnel, pour avoir toujours répondu présent et surtout pour son encouragement.

Un grand merci à ma deuxième famille d'amour et mes amies Wassila, Manel, Sara et Ghazlene. Aussi à leurs père, oncle Laâyachi, pour leur soutien moral et leur motivation. À la mémoire de ma bien-aimée leurs maman Aziza, qu'Allah l'accorde dans son vaste paradis.

MERCI à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin dans la réussite de ce travail.

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1: L'abondance crustale et le coût des éléments constitutifs des composés CZTSSe, CIGS et CdTe.....	8
Figure I.2: Mutation par substitution d'éléments des semiconducteurs binaires II-VI aux semiconducteurs ternaires I-III-VI ₂ et aux semiconducteurs quaternaires I ₂ -II-IV-VI ₄	9
Figure I.3: Structure cristalline (a) chalcopyrite de CuInSe ₂ ; (b) kesterite de CZTS/Se ; (c) stannite de CZTS/Se.....	11
Figure I.4: Relation entre les paramètres de maille et la composition chimique Cu ₂ ZnSn(S _x Se _{1-x}) ₄	12
Figure I.5: Diagramme ternaire de CZTS.	13
Figure I.6: Diagramme de phase pseudo ternaire de:(a) Cu ₂ S-ZnS-SnS ₂ ; (b) Cu ₂ Se-ZnSe-SnSe ₂	14
Figure I.7: Diagramme ternaire Cu-Zn-Sn proposé par [26] pour décrire les phases secondaires dans le CZTS.	15
Figure I.8: Densités d'état électroniques (a) CZTS ; (b) CZTSe.....	16
Figure I.9: Variation du gap E_g en fonction de la composition (x) de CZTS _x Se _{1-x}	17
Figure I.10: Coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon de CZTS et de CZTSe.....	18
Figure I.11: Energie de formation des défauts dans CZTS (à gauche) et CZTSe (à droite).	24
Figure I.12: Les niveaux d'ionisations des défauts intrinsèques dans la bande interdite de CZTS (en haut) et CZTSe (en bas).....	25
Figure I.13: Impact des défauts complexes sur la bande interdite de CZTS (en haut) et CZTSe (en bas).	27
Figure I.14: Evolution du rendement des cellules solaires à base de CZTSSe.....	28
Figure I.15: Schéma représentatif d'une cellule solaire à base de CZTS/Se.....	28

CHAPITRE II

Figure II.1: Principe de la méthode de Bridgman Verticale.	42
Figure II.2: Lingot de CZTS obtenu par la méthode de Bridgman verticale.	43
Figure II.3: (a) Représentation schématique du four de croissance (VGF) à deux zones (zone chaude: zone 1, zone froide: zone2+zone 3), (b) Vue en coupe transversale du four montrant le gradient thermique détaillé entre les deux zones et les températures sondées près de l'extrémité de l'ampoule	44
Figure II.4: Lingots de CZTSe, CZTS et CZTSSe obtenus par la méthode VGF	44
Figure II.5: Principe de la méthode THM	45
Figure II.6: Représentation schématique du four THM.....	46
Figure II.7: Lingots de CZTSe, CZTS et CZTSSe obtenus par la méthode THM.	47
Figure II.8: Image du four tubulaire CARBOLITE utilisé pour l'élaboration des cristaux CZTS, CZTSe et CZTSSe.	48
Figure II.9: Image du programmeur associé au four tubulaire de croissance.....	49

Figure II.10: Géométrie de la diffraction des rayons X.	50
Figure II.11: Principe d'installation d'un diffractomètre Bruker D8.	51
Figure II.12: Diffractomètre Bruker-AXS type D8 de l'URME.	52
Figure II.13: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.	53
Figure II.14: Microscope Jeol-JSM 6400 de l'INSA de Toulouse.	55
Figure II.15: Représentation de l'effet Hall.	56
Figure II.16: Représentation du principe de la méthode Van der Pauw.	57
Figure II.17: Appareillage de l'effet Hall.	59

CHAPITRE III

Figure III.1: Décapage de cuivre.	65
Figure III.2: Différentes pesées des éléments constitutifs de : a) CZTS, b) CZTSe65	65
Figure III.3: Les deux ampoules contenant les éléments chimiques pour la synthèse de (a) CZTS, (b) CZTSe66	66
Figure III.4: Profil thermique pour la synthèse de CZTS.68	68
Figure III.5: Profil thermique pour la synthèse de CZTSe.70	70
Figure III.6: Lingots de CZTS et CZTSe synthétisés.70	70
Figure III.7: Mortier en agate utilisé pour réduire les lingots en poudre.71	71
Figure III.8: Spectres EDS des lingots synthétisés.73	73
Figure III.9: Spectre de diffraction aux rayons X des lingots synthétisés.74	74
Figure III.10: L'évaporateur thermique sous vide Torr SQM-160.77	77
Figure III.11: Chambre de processus de l'évaporateur thermique.78	78
Figure III.12: Panneau de commande de l'évaporateur thermique.78	78
Figure III.13: Fixation d'échantillons sur le porte échantillon : CZTS (à gauche) ; CZTSe (à droite).79	79
Figure III.14: Dépendance en température de la conductivité des cristaux CZTS et CZTSe.82	82
Figure III.15: Dépendance en température de la mobilité des cristaux CZTS et CZTSe.84	84

CHAPITRE IV

Figure IV.1: Evolution de rendement des différentes technologies photovoltaïques [2].91	91
Figure IV.2: Panneau de démarrage de SCAPS.94	94
Figure IV.3: Panneau d'action pour créer la cellule à simuler.94	94
Figure IV.4: Structure de la cellule simulée.95	95
Figure IV.5: Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de photons.98	98
Figure IV.6: Diagramme énergétique de la cellule à base de CZTS et de CZTSe.100	100
Figure IV.7: Caractéristique $J(V)$ des cellules simulées.101	101

Figure IV.8: Profil de la couche absorbante à composition graduelle.	102
Figure IV.9: Profil du gap à composition graduelle.	103
Figure IV.10: Absorption optique de la couche absorbante CZTSSe à profil graduel.	104
Figure IV.11: Diagramme énergétique de la cellule à profil graduel (CZTSSe).....	105
Figure IV.12: Caractéristiques $J(V)$ de la cellule à profil graduel et des cellules de base.	106
Figure IV.13: Caractéristique $P(V)$ des différentes cellules simulées.	107
Figure IV.14: Coefficient d'absorption du matériau SnS_2	108
Figure IV.15: Diagramme énergétique de la cellule à couche tampon SnS_2	109
Figure IV.16: Caractéristiques $J(V)$ de la cellule à profil graduel à couche tampon SnS_2 et à couche tampon CdS	110
Figure IV.17: Rendement quantique des cellules à profil graduel	111

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1: Phases secondaires attendues en fonction de la composition en éléments cationiques	16
Tableau I.2: Paramètres électriques de CZTS et CZTSe dans la littérature.....	20
Tableau I.3: Défauts possibles dans CZTS/Se et leurs impacts.	23

CHAPITRE III

Tableau III.1: Données physiques des éléments chimiques utilisés.	64
Tableau III.2: Compositions atomiques des lingots CZTS et CZTSe.	71
Tableau III.3: Paramètres cristallins des lingots CZTS et CZTSe.....	75
Tableau III.4: Paramètres électriques de CZTS et CZTSe mesurés par effet Hall.....	80

CHAPITRE IV

Tableau IV.1: Paramètres calculés des différentes couches.....	96
Tableau IV.2: Paramètres de la simulation des différentes couches.	97
Tableau IV.3: Paramètres des défauts des différentes couches.....	98
Tableau IV.4: Paramètres photovoltaïques des cellules uniformes.	102
Tableau IV.5: Paramètres photovoltaïques de la cellule à profil graduel.	106
Tableau IV.6: Paramètres de la couche tampon SnS ₂	108
Tableau IV.7: Paramètres photovoltaïques de la cellule graduelle à couche tampon SnS ₂	110

Liste des acronymes

CZTS : $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

CZTSe : $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

CZTSSe : $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_4$

CIGS : $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{S}, \text{Se})_2$

CdS : Sulfure de cadmium.

CTS : Cu_2SnS_3 .

AZO : ZnO: Al (oxyde de zinc dope aluminium).

Si : Silicium.

c-Si : Silicium cristallin.

SLG : Soda lime glass (verre sodo-calcique).

Mo : Molybdène.

E_g : Largeur de la bande interdite (gap).

B_C : Bande de conduction.

B_V : Bande de valence.

THM: Traveling Heater Methode.

VGF: Vertical Gradient Freeze.

DRX: Diffraction des Rayons X.

EDS : La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie.

MEB: Microscope électronique à balayage.

NREL: National Renewable Energy Laboratory.

PV: Photovoltaïque.

PVD: Physical Vapor Deposition (dépôt physique en phase vapeur).

M : masse atomique molaire.

m : masse en (g).

n : molarité.

t : temps.

P: Pression saturante de la vapeur.

SCAPS-1D : Solar Cell Capacitance Simulator in one dimension

q : Charge de l'électron.

K_B : Constante de Boltzmann.

m_e/m_h : Masse effective des électrons/trous.

N_C/N_V : Densités effective des états des électrons et des trous.

ν : fréquence.

N_D : Concentration des donneurs.

N_A : Concentration des accepteurs.

E_a : Energie d'activation.

R_S : Résistance série.

R_{sh} : Résistance shunt.

α : Coefficient d'absorption de la lumière.

p : Concentration des porteurs majoritaires.

σ : Conductivité électrique.

σ_0 : facteur pré-exponentiel.

μ : Mobilité électrique.

T : Température.

$\Delta E_c / \Delta E_v$: Discontinuité dans la bande conduction/ la bande de valence.

$\Delta\chi$: La différence des affinités électroniques.

P : La puissance fournie par la cellule solaire.

J_{CC} : Densité de courant de court circuit.

V_{CO} : Tension de circuit ouvert.

η : rendement de conversion photovoltaïque.

QE : Rendement quantique.

FF : facteur de forme.

λ : Longueur d'onde.

$h\nu$: Energie.

Table des matières

Introduction Générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

I.1 Introduction.....	7
I.2 Le besoin des absorbeurs à éléments abondants et non polluants.....	7
I.3 Conception théorique des semiconducteurs $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$	9
I.4 Propriétés fondamentales du CZTSSe.....	10
I.4.1 Propriétés structurales	10
I.4.1.1 Structure cristalline	10
I.4.1.2 Paramètres de maille.....	12
I.4.1.3 Diagramme de phase	12
I.4.2 Propriétés optique	16
I.4.3 Propriétés électriques	18
I.5 Mécanismes de transport électronique dans les composés CZTSSe.....	20
I.5.1 Conduction électrique	20
I.5.2 Diffusion de porteurs :	21
I.5.2.1 Interactions avec le réseau cristallin (diffusion par les phonons)	21
I.5.2.2 Interactions avec les impuretés ionisées	21
I.5.2.3 Diffusion par les défauts cristallins	22
I.6 Défauts dans les composés CZTS/Se	22
I.6.1 Energies de formation	23
I.6.2 Niveaux d'ionisation (transition)	24
I.7 Cellules solaires à base de CZTSSe	27
I.7.1 Revue de rendement.....	27
I.7.2 Défis de rendement	28
I.7.3 Structure d'une cellule solaire de CZTS/Se	29
I.7.3.1 Substrat	30
I.7.3.2 Contact arrière	30
I.7.3.3 Absorbeur.....	30
I.7.3.4 Couche tampon.....	30
I.7.3.5 Fenêtre optique	31
I.8 Conclusion	32
I.9 Références bibliographiques.....	33

Chapitre II

Méthodes de croissance cristalline et techniques de caractérisation

II.1 Introduction	40
II.2 Croissance cristalline	40
II.2.1 Méthode de Bridgman et ses variantes	41
II.2.1.1 Méthode de Bridgman verticale	41
II.2.1.2 Méthode Vertical Gradient Freeze, VGF	43
II.2.2 Méthode THM (Traveling Heater Methode).....	44
II.3 Refroidissement lent programmé d'un bain fondu	46
II.3.1 Choix de la méthode	46
II.3.2 Principe de la méthode.....	47
II.4 Techniques de caractérisation.....	48
II.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)	49
II.4.2 Microscopie électronique à balayage MEB	51
II.4.3 Spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)	53
II.4.4 Effet Hall.....	54
II.4.4.1 Principe physique de l'effet Hall	54
II.4.4.2 Principe physique de la méthode Van der Pauw.....	55
II.4.4.3 Dispositif et conditions expérimentales	57
II.5 Conclusion.....	58
II.6 Références bibliographiques	59

Chapitre III

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs

III.1 Introduction	63
III.2 Elaboration des cristaux CZTS et CZTSe.....	63
III.2.1 Éléments de départ et Stœchiométrie	63
III.2.2 Traitement thermique	66
III.2.2.1 Profil thermique de synthèse du CZTS	66
III.2.2.2 Profil thermique de la synthèse du CZTSe :	68
III.3 Caractérisation des cristaux CZTS et CZTSe	71
III.3.1 Compositions chimiques.....	71
III.3.2 Caractérisation structurale	73

III.3.3 Caractérisation électrique	75
III.3.3.1 Préparation des échantillons	75
A. Polissage.....	75
B. Dépôt de contacts.....	76
III.3.3.2 Caractérisation à température ambiante	79
III.3.3.3 Dépendance en température	80
III.3.3.3.1 Dépendance en température de la Conductivité	80
III.3.3.3.2 Dépendance en température de la Mobilité	83
III.4 Conclusion.....	85
III.5 Références bibliographiques	86

Chapitre IV

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique, Résultats et discussions

IV.1 Introduction.....	90
IV.2 Utilité de la simulation numérique	92
IV.3 Aperçu sur le simulateur numérique SCAPS-1D.....	92
IV.4 Géométrie de la cellule simulée	95
IV.5 Paramètres utilisés dans le logiciel de simulation	96
IV.5.1 Paramètres des défauts	97
IV.5.2 Paramètres optiques des couches absorbeurs	98
IV.5.3 Paramètres relatifs aux recombinaisons	99
IV.6 Résultats et discussions.....	99
IV.6.1 Simulation des cellules de base de CZTS et CZTSe	99
IV.6.1.1 Diagramme énergétique	99
IV.6.1.2 Paramètres photovoltaïques des cellules simulées	101
IV.6.2 Simulation de la cellule à profil graduel (CZTSSe).....	102
IV.6.2.1 Profil de la couche absorbante à composition graduelle.....	102
IV.6.2.2 Diagramme énergétique	105
IV.6.2.3 Paramètres photovoltaïques de la cellule à profil graduel	106
IV.6.3 Caractéristique $P(V)$	107
IV.6.4 Cellule solaire à base de la couche tampon SnS_2	107
IV.6.4.1 Paramètres de la couche tampon SnS_2	108
IV.6.4.2 diagramme énergétique de la cellule à couche tampon SnS_2	109
IV.6.4.3 Simulation de la cellule à couche tampon SnS_2	109
IV.6.5 Rendement quantique	110
IV.7 Conclusion	112

IV.8 Références bibliographiques.....	113
<i>Conclusion Générale</i>	115

Introduction Générale

La politique actuelle, en matière énergétique, est confrontée à de nombreux défis, notamment la demande et la consommation énergétique mondiale en nette augmentation assistée par l'émergence des pays en développement et la forte croissance démographique. Par ailleurs, une crise énergétique se profile due au fait que les ressources aptes à garantir l'approvisionnement exponentiellement croissant sont non renouvelables et non vertes. Ce qui pose de graves risques, à la fois climatiques et économiques, et pourra affecter la prospérité du développement énergétique et la stabilité sur le plan de consommation énergétique mondiale. Par conséquent, une prise de conscience est née quant à la nécessité de trouver d'autres sources d'énergies alternatives. Dans cet aspect, l'implantation des énergies renouvelables semble être un choix judicieux pour garantir la sécurité énergétique à long terme et pour répondre aux exigences liées à la protection de l'environnement. Une transition vers un système énergétique basé sur ces énergies s'est donc imposée.

Le potentiel en énergie renouvelable est fortement dominé par le solaire, qui est considéré comme une opportunité et un levier de développement économique. Il s'agit d'une énergie inépuisable pour produire de l'électricité et de la chaleur. D'autant plus intéressant que le solaire ne rejette pas de dioxyde de carbone CO₂ dans l'atmosphère, n'émet pas de gaz à effet de serre et ne contribue pas au réchauffement climatique, une énergie propre à l'impact environnementale minime. L'énergie solaire dans sa filière photovoltaïque (PV) est probablement l'une des sources les plus prometteuses et qui continue à attirer l'attention non seulement des scientifiques et chercheurs académiques, mais aussi des gouvernements, notamment des pays en développement, pour répondre aux besoins énergétiques croissants. Selon Bloomberg New Energy Finance (BNEF), 183 GW de capacités photovoltaïques ont été installés dans le monde en 2021, soit près de 40 GW de plus qu'en 2020. En raison de cette forte croissance, le cabinet d'analyse a revu à la hausse ses perspectives pour 2022, prévoyant que les nouvelles installations pourraient totaliser entre 204 et 252 GW. Selon tous les scénarios possibles, la barre des 200 GW devrait donc être franchie pour la première fois cette année [1].

En 2020, la technologie PV à base de silicium cristallin (c-Si) s'est marquée comme la technologie la plus efficace, elle représente 88% de la part du marché mondial des modules commercialisés [2], avec un rendement énergétique de conversion de 26.7% atteint par des cellules solaires à base de Si monocristallin [3]. Bien que cette technologie tire ses principaux avantages, à la fois, de l'abondance et de la non toxicité du Si, le coût élevé de l'énergie consommée par les procédés de fabrication freine le développement de celle-ci. En outre, le faible coefficient d'absorption de Si nécessite l'utilisation d'une épaisseur importante des cellules (150 à 200 μm). Pour lever ces verrous, d'autres technologies tentent d'émerger en réduisant le coût de revient et en augmentant davantage le rendement. Il s'agit de cellules en couches minces dites de deuxième génération, notamment celle à base de CuInGaSe (CIGS). Avec un gap direct et un coefficient d'absorption cent fois plus grand que le Si, pour lequel une faible épaisseur de quelques micromètres suffira pour absorber la partie utile du spectre solaire, la filière CIGS domine la technologie en couches minces et atteint des rendements de conversion importants qui passent de 22.9% [4] à 23.35% [5]. Cependant, la rareté de l'indium, accentuée d'année en année, et les coûts élevés des ressources d'indium et de gallium pourraient sérieusement nuire au développement et limiter le rendement de ces cellules dans le futur proche [6]. D'où la nécessité d'établir de nouveaux matériaux abondants et moins coûteux.

Dans cette optique de recherche, les semiconducteurs $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) et $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) apparaissent comme de bons candidats. Ces matériaux quaternaires sont devenus des matériaux suscitant un engouement croissant des chercheurs en raison de la similarité de leurs propriétés physiques avec celles de CIGS, de la non-toxicité et de l'abondance de leurs éléments chimiques constitutifs. Ces aspects sont combinés avec d'excellentes propriétés optiques que ces matériaux possèdent, tels qu'un gap optique direct dont l'énergie varie de 0.9 à 1.5 eV, un coefficient d'absorption de l'ordre de 10^4 cm^{-1} dans le visible, ce qui permet d'absorber la partie utile du spectre solaire. L'ensemble de ces atouts ont fait que le CZTS/Se soit un candidat potentiel dans le progrès de développement et de fabrication des cellules solaires moins coûteuse et à haut rendement. Récemment, les cellules solaires à base du chalcogénure mixte $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) ont atteint un rendement record de 12.6% [7], bien que cela reste beaucoup moins inférieur au rendement théorique prévu selon la limite Shockley-Queisser [8].

Malgré qu'il soit nouveau dans la famille des matériaux photovoltaïques, la croissance et la caractérisation des cristaux de CZTS/Se ont suscité l'intérêt de plusieurs études. Ainsi,

cette voie est toujours un défi pour mieux comprendre les propriétés fondamentales du matériau dans le but d'améliorer davantage le rendement énergétique des cellules solaires. Dans ce contexte s'inscrit notre projet d'étude, à savoir la contribution au développement des nouveaux matériaux abondants et non polluant servant à la fabrication des cellules solaires en couches minces. Pour ce faire, notre travail est porté sur l'élaboration des cristaux CZTS et CZTSe par l'une des simples méthodes de croissance cristalline largement utilisée, qui est le refroidissement lent et programmé d'un bain fondu. Les conditions optimales de la croissance, telles que les dimensions de l'ampoule, le traitement thermique et la pression de vapeur saturante des éléments volatils, sont soigneusement étudiés au préalable afin de mener à bien la croissance. Les propriétés physicochimiques des lingots élaborés seront étudiées par les différentes techniques de caractérisation afin de déterminer leurs différents paramètres cristallographiques et électriques indispensables pour mettre en évidence le potentiel des matériaux nouvellement élaborés. Dans le cadre de l'application du matériau CZTS/Se aux cellules solaires, et dans l'intérêt d'améliorer le rendement de conversion, une structure de cellule CZTSSe à profil graduel est simulée utilisant le logiciel SCAPS-1D. La structure typique des cellules solaires à base de CZTSSe est de la structure suivante verre/Mo/*p*-CZTSSe/*n*-CdS/*n*-ZnO:Al. La cellule est donc simulée pour prévoir l'effet sur les performances du dispositif, à savoir la tension de circuit ouvert V_{CO} , la densité de courant de court-circuit J_{CC} , le facteur de forme FF et le rendement énergétique η . Cependant, étant donné que le CdS est largement utilisé comme couche tampon dans les cellules solaires à couche mince à base de CZTS/Se, il a été révélé expérimentalement que le cadmium (Cd) est toxique d'où la nécessité de mettre en évidence un substituant. Dans ce contexte, nous allons examiner le potentiel que possède le matériau SnS_2 comme un possible alternatif au CdS.

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres:

Le premier chapitre représente l'état de l'art du composé quaternaire CZTSSe. Pour ce faire, une description des propriétés structurales, optiques et électriques qu'il possède est présentée, ce qui va permettre également d'envisager les atouts particulièrement intéressants que confèrent ce matériau et justifiera le recours à ce dernier.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons l'utilité de la croissance cristalline avec les méthodes fréquemment utilisés pour la croissance du CZTS/Se, y compris la méthode de refroidissement lent du bain fondu. Les différentes méthodes de caractérisation (EDS, DRX, Effet Hall) seront exposées.

Les résultats obtenus des travaux expérimentaux menés avec les interprétations et les discussions sont présentés dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus par simulation numérique utilisant le simulateur SCAPS-1D de la cellule modélisée.

Enfin, dans la partie conclusion, nous résumerons les résultats que nous avons obtenus et les perspectives proposées pour la suite de notre travail.

Références bibliographiques

- [1] Solar - 10 Predictions for 2022, BloombergNEF. (2022). [https:// about.bnef.com/blog/solar-10-predictions-for-2022/](https://about.bnef.com/blog/solar-10-predictions-for-2022/)
- [2] D. Feldman, K. Wu, R. Margolis, H1 2021 Solar Industry Update, NREL, 2021.
- [3] M.A. Green, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, A.W.Y. Ho-Baillie, Solar cell efficiency tables (version 54), Prog. Photovolt. Res. Appl. 27 (2019) 565–575.
- [4] T. Kato, J.-L. Wu, Y. Hirai, H. Sugimoto, V. Bermudez, Record Efficiency for Thin-Film Polycrystalline Solar Cells Up to 22.9% Achieved by Cs-Treated Cu(In,Ga)(Se,S)₂, IEEE J. Photovolt. 9 (2019) 325–330.
- [5] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, H. Sugimoto, Cd-Free Cu(In,Ga)(Se,S)₂Thin-Film Solar Cell With Record Efficiency of 23.35%, IEEE J. Photovolt. 9 (2019) 1863–1867.
- [6] C. Candelise, M. Winkler, R. Gross, Implications for CdTe and CIGS technologies production costs of indium and tellurium scarcity: Effects of indium and tellurium scarcity, Prog. Photovolt. Res. Appl. 20 (2012) 816–831.
- [7] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi, Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency, Adv. Energy Mater. 4 (2014) 1301465.
- [8] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of *p-n* Junction Solar Cells, J. Appl. Phys. 32 (1961) 510–519.

CHAPITRE I

*Etat de l'art sur les
composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$*

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

I.1 Introduction

L'énergie photovoltaïque ; résultant en transformation des rayons lumineux provenant du soleil en électricité assurée au moyen d'une jonction P-N ; est désormais un intérêt d'actualité faces aux problèmes liés à l'épuisement des ressources fossiles. Néanmoins, L'enjeu auquel la politique énergétique est confrontée s'agit de développer des dispositifs photovoltaïques dont la conversion énergétique est à la fois vertueux du point de vue environnemental et compétitif économiquement. Dans cette perspective, le composé quaternaire à base des éléments abondants et moins coûteux $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe) apparaît comme un matériau absorbeur candidat et fait l'objet d'un nombre croissant d'études. Cet aspect lui est attribué faces aux potentiels électroniques et optiques qu'il possède et qui permette de prévoir une technologie photovoltaïque à évolution progressive et continue.

Ce présent chapitre s'inscrit essentiellement, dans un premier temps, dans la présentation des technologies photovoltaïques dominantes à base des composés CIGSSe et CdTe et les facteurs qui entrave leur développement. La deuxième partie s'articule autour des atouts que possède le matériau CZTSSe résultants dans ses propriétés fondamentales afin d'identifier l'intérêt croissant envers ce dernier.

I.2 Le besoin des absorbeurs à éléments abondants et non polluants

Récemment, les cellules solaires en couches minces à base des matériaux polycristallins CIGSSe et CdTe ont atteint leurs rendements records de 23.35% et 22.1% à l'échelle de laboratoire, respectivement [1,2], et ont déjà atteint le stade de la production commerciale. Cependant, le développement de ces technologies s'avère être limité dans le futur par le fait de la toxicité, la cherté et la rareté de certains éléments. En effet, plus que 80% de la production mondiale de l'indium (In) est destinée à la fabrication des électrodes transparents utilisés dans les écrans LCD [3]. Face à la demande croissante de tels écrans, la durabilité et la viabilité économique des technologies photovoltaïques à base de CIGS pourrais être en baisse dans les années à venir. En outre, en raison de préoccupations environnementales et sanitaires, l'utilisation de produits toxiques tels que le cadmium (Cd) entrave la production et le déploiement massifs de cellules solaires à base de CdTe [4]. Par conséquent, des efforts intenses ont été déclenchés afin de développer des matériaux absorbeurs alternatives comprenant des éléments terrestres abondants, peu coûteux et non toxiques qui peuvent produire des dispositifs à haut rendement, être économiquement compétitifs avec les sources d'énergie conventionnelles, et soutenir la production de l'échelle du térawatt (TW) dans le

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

proche avenir. Les composés quaternaires de la famille $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ dites kesterite ; à savoir $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) et le chalcogénure mixte CZTSSe, sont apparus comme une alternative potentielle aux absorbeurs CIGS et CdTe des cellules solaires en couches minces [5–7]. Dû à son énergie de gap de nature directe et de valeur ajustable de 1.0- 1.5 eV, à son coefficient d'absorption important de l'ordre de 10^4 cm^{-1} dans la gamme visible du spectre solaire et à sa conductivité qui est de type p , le CZTSSe représente un matériau absorbeur prometteur pour les futures applications photovoltaïques[8–11]. L'abondance et le coût des éléments constitutifs des composés CZTSSe, CIGS et CdTe sont illustrés sur la figure (I.1) [12,13].

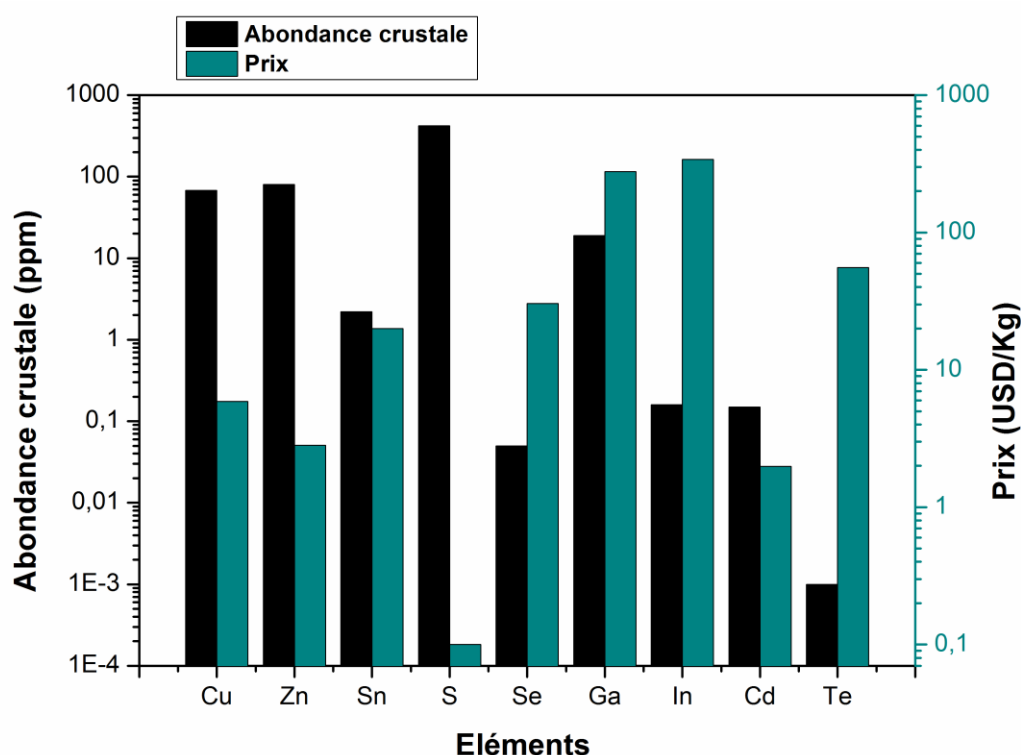


Figure I.1: L'abondance crustale et le coût des éléments constitutifs des composés CZTSSe, CIGS et CdTe.

On constate que la disponibilité du zinc (Zn) et de l'étain (Sn) est d'environ 500 et 14 fois de plus que In avec des prix beaucoup moins inférieurs que ceux d'In et Ga. L'accessibilité à moindre coût des éléments chimiques constitutifs de CZTS en comparaison avec les autres éléments composants le CIGS et le CdTe justifie l'intérêt croissant des recherches vers ce matériau comme alternative aux composés ci-cités.

I.3 Conception théorique des semiconducteurs $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$

La conception théorique et la synthèse expérimentale des composés quaternaires de la famille $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ ont été déclenchées vers les années 1950. En 1958, Goodman *et al.* [14] a démontré la possibilité de dériver de nouveaux semiconducteurs à partir d'autres connus par un processus de substitution croisée, tout en conservant le nombre d'électrons de valence et en doublant la taille de la maille élémentaire. Par exemple, le semiconducteur CuInS_2 (CIS) qui cristallise dans la structure chalcopyrite, est dérivé de la structure Zinc-Blende ZnS en remplaçant les atomes du groupe II (Zn) par les atomes du groupe I (Cu) et par les atomes du groupe III (In), ce qui donne une structure de type I-III-VI₂. Les semiconducteurs à base de CZTS sont, quant à eux, dérivés du CIS : L'atome du groupe III (In) est remplacé par deux atomes des groupes II et IV (Zn et Sn) formant une structure de type $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$. Le processus de substitution est représenté sur la figure (I.2). Ainsi, si on remplace l'anion S^{2-} par Se^{2-} , le semiconducteur CZTSe pourra être conçu.

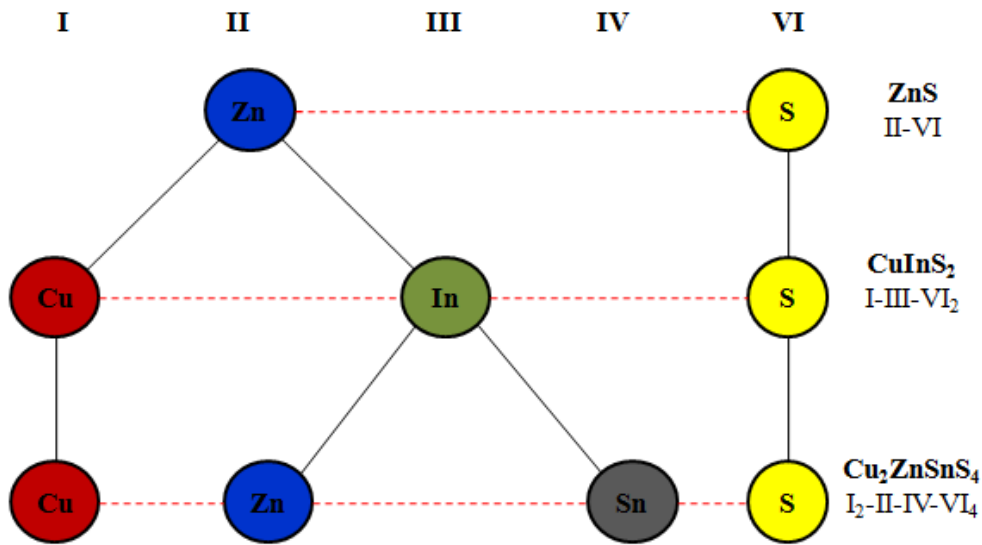


Figure I.2: Mutation par substitution d'éléments des semiconducteurs binaires II-VI aux semiconducteurs ternaires I-III-VI₂ et aux semiconducteurs quaternaires $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$.

I.4 Propriétés fondamentales du CZTSSe

I.4.1 Propriétés structurales

I.4.1.1 Structure cristalline

La structure cristalline est définie comme étant une combinaison entre le réseau et les atomes/ions occupant certaines sites dans le réseau. Ces sites sont indiqués par des coordonnées atomiques (x, y, z) reliées à un repère approprié qui définit la cellule unitaire. La cellule unitaire est le plus petit bloc qui construit la structure cristalline et reflète la symétrie de celle-ci. Pour le CZTS/Se, la cellule unitaire contient quatre atomes de Cu, deux de Zn, deux atomes de Sn et huit atomes de S. Le type de la structure cristalline est donc défini par le groupe spatial, reflétant la symétrie de l'arrangement atomique et un ensemble de sites (positions de Wyckoff) qui sont occupés par les atomes. La position Wyckoff est nommée par un nombre et une lettre. Le numéro donne la multiplicité du site, et la lettre est utilisée pour numéroter le site dans le groupe d'espace. Souvent, les structures cristallines sont nommées à partir de minéraux ou de composés pour lesquels ce type de structure a été déterminé en premier [15].

Le CZTSSe cristallise dans deux structures cristallines tétragonale ($a=b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). L'une est connue sous le nom kesterite (groupe d'espace $I4$) et l'autre la stannite (groupe d'espace $I4_2m$) [16–18], qui sont dérivées de la structure chalcopyrite (CuInS/Se); elle-même dérivée de la structure sphalérite ou Zinc-Blende de ZnS . Ces deux structures sont semblables avec des cations situés aux sites tétraédriques, mais elles se différencient dans l'empilement des atomes Cu et Zn sur l'axe c [16,19]. La structure cristalline et l'arrangement des atomes de la phase chalcopyrite, kesterite, et stannite sont illustrés sur la figure (I.3).

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$

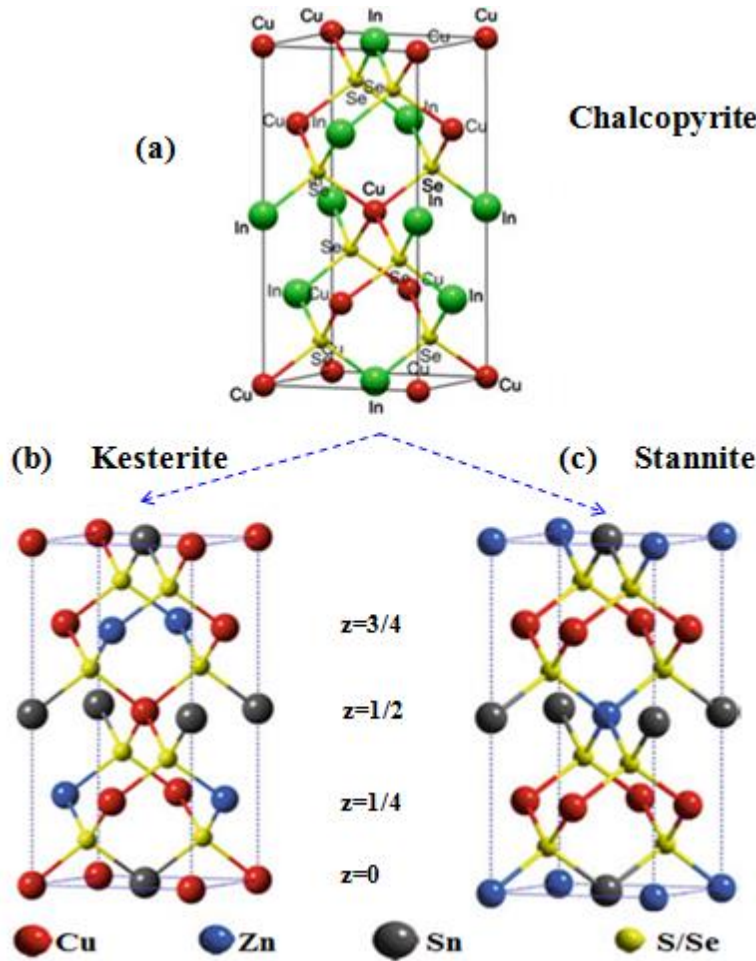


Figure I.3: Structure cristalline (a) chalcopyrite de CuInSe_2 ;(b) kesterite de CZTS/Se ;(c) stannite de CZTS/Se.

La structure kesterite est caractérisée par l'alternance des cations CuSn , CuZn , CuSn , CuZn à $z = 0, 1/4, 1/2, 3/4$, respectivement. Ainsi, les atomes Cu occupent deux sites distincts $2a$ $(0, 0, 0)$ et $2c$ $(0, 1/2, 3/4)$ et Zn se place en $2d$ $(0, 1/2, 3/4)$. En revanche, la structure stannite est caractérisée par un empilement de type ZnSn-Cu_2 . Les cations Zn et Cu se situent à $2a$ $(0, 0, 0)$ et $4d$ $(0, 1/2, 1/4)$, respectivement. Dans les deux structures, les cations de Sn occupent le même site $2b$ $(0, 0, 1/2)$. Les anions, eux, s'empilent dans les sites $8g$ (x,y,z) pour la structure kesterite et dans les sites $8i$ (x,x,z) pour la structure stannite[20]. On constate bien que les deux structures se différencient par l'occupation des deux sites $2a, 2c$ par du cuivre ou du zinc. En effet, le cuivre et le zinc possèdent une forte similitude, ils ont la même configuration électronique et ils ont pratiquement des rayons atomiques très proches ce qui rend difficile la différenciation des deux structures cristalline kesterite et stannite. Cette difficulté s'observe notamment en diffusion des rayons X (DRX) du fait que les atomes de cuivre et de zinc possèdent des facteurs de diffusion des rayons X similaires. Ces facteurs de diffusion associés

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

aux paramètres de mailles les rendent difficilement différenciables par diffraction des rayons X.

Outre ces deux structures, le CZTSSe peut avoir d'autres variantes de la phase kesterite dites désordonnées, mais la kesterite est celle qui aurait l'énergie la plus basse et serait donc la plus stable ce qui fait que le CZTSSe adopte en général la structure kesterite [21]. Expérimentalement, en se basant sur la cristallographie des composés CZTS, il a été démontré que quelle que soit la composition chimique, les composés CZTSSe adoptent toujours la structure kesterite [22].

I.4.1.2 Paramètres de maille

Selon la composition chimique, les paramètres de maille évoluent. En effet, les distances interatomiques varient selon les atomes présents. La substitution d'atomes de soufre par des atomes de sélénium augmente les paramètres de maille. Ceci s'explique aisément, puisque le diamètre des atomes de sélénium ($r = 0.198 \text{ nm}$) est plus important que celui des atomes de soufre ($r = 0.184 \text{ nm}$). Les paramètres de maille varient de façon linéaire selon la loi de Vegard avec la substitution d'atomes S par Se entre les deux quaternaires CZTS et CZTSe.

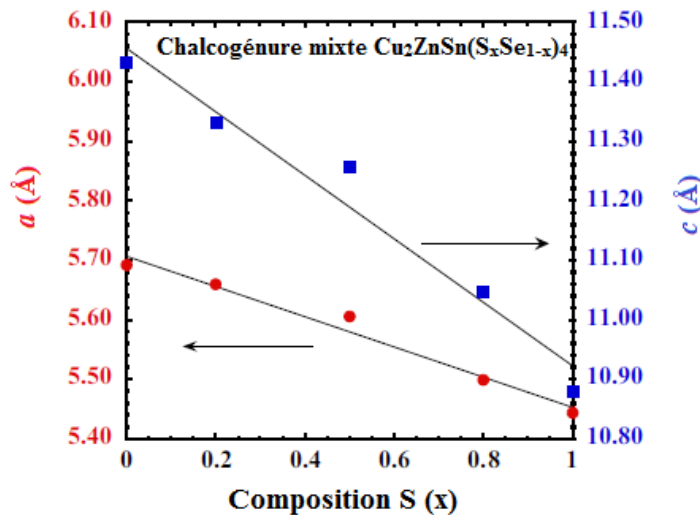


Figure I.4: Relation entre les paramètres de maille et la composition chimique $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ [23].

I.4.1.3 Diagramme de phase

L'étude des propriétés thermiques des matériaux se pose en lien direct avec la compréhension de leurs propriétés fondamentales. Les diagrammes de phase des composés ternaires et quaternaires servent principalement de guide pour les compositions préliminaires

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

lors de la synthèse qui produiront la phase désirée, bien qu'ils soient également nécessaires pour l'interprétation des résultats de la synthèse. L'étude de la composition du CZTSSe réside dans le fait de représenter les compositions indépendamment les unes des autres des éléments cationiques et ioniques. Cependant, la représentation du système quaternaire Cu-Zn-Sn-S(Se) est très complexe vue que cela exige un diagramme à quatre dimensions en plus de la température qui est introduite comme variable supplémentaire. D'où le recours à une représentation par un diagramme ternaire qui est une coupe du diagramme quaternaire en trois dimensions dont les compositions des anions sont supposées fixes et seules les compositions des cations varient. Le diagramme ternaire du CZTS est représenté sur la figure (I.5). Chaque côté du triangle représente le pourcentage atomique de l'un des trois éléments. Comme on le distingue à partir de l'échelle, ce diagramme est une partie du diagramme global afin de fournir un meilleur aperçu.

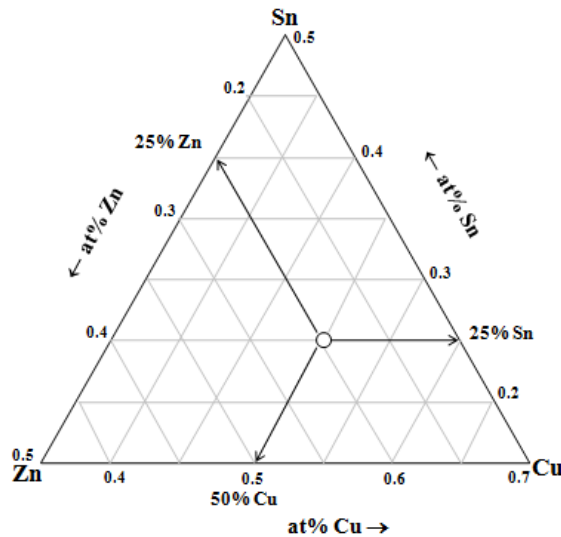


Figure I.5: Diagramme ternaire de CZTS.

Bien que le CZTSSe puisse être synthétisé par réaction chimique à l'état solide à partir des précurseurs binaires $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se})$, $\text{SnS}_2(\text{Se}_2)$ et $\text{ZnS}(\text{Se})$, l'évolution de la composition au cours de la synthèse pourra être décrite par un diagramme pseudo-ternaire dans lequel un équilibre parfait est supposé entre les métaux et le soufre (séléniure). La figure (I.6) illustre le pseudo-diagramme proposé pour étudier les équilibres de phases dans le CZTSSe [24,25].

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$

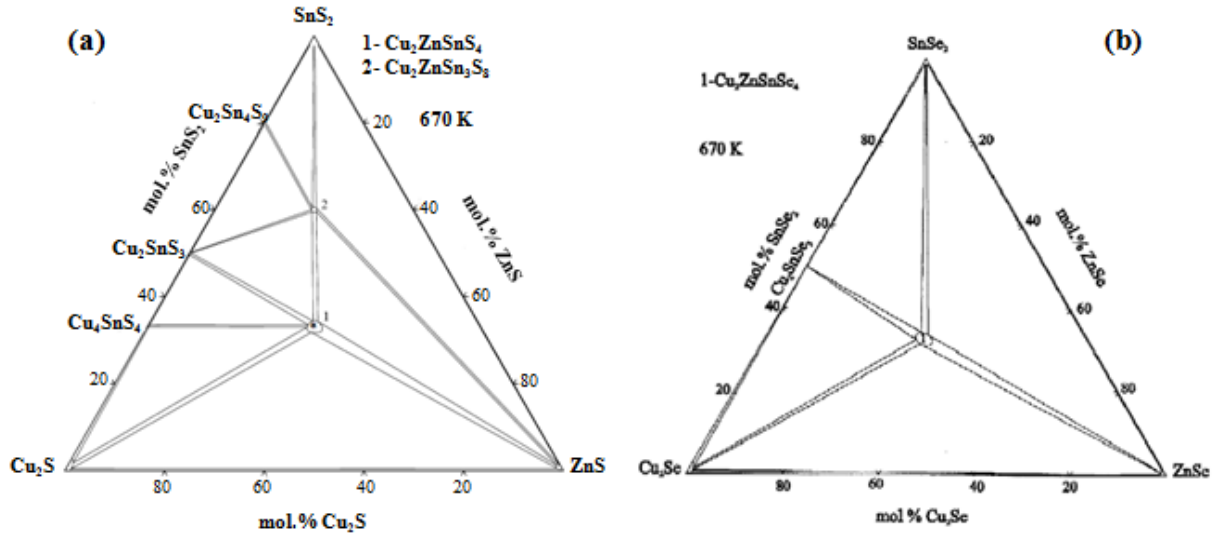


Figure I.6: Diagramme de phase pseudo-ternaire de :
(a) Cu_2S - ZnS - SnS_2 [24] ;**(b)** Cu_2Se - ZnSe - SnSe_2 [25].

L'analyse des diagrammes de phase montre des zones circulaires au centre du quelles sont notés des astérisques correspondent aux zones d'existence du CZTS et CZTSe. Au-delà de ces deux zones relativement étroites, la variation de la stœchiométrie entraine la formation des phases secondaires, ces régions du diagramme sont caractérisées par l'existence de deux phases secondaires supplémentaires en équilibre avec la phase CZTS. Il est d'ailleurs probable que les compositions donnant le meilleur rendement soient des compositions impliquant la présence de phases secondaires, ce qui explique les faibles rendements obtenus par les composés CZTSSe vis-à-vis des limites théoriques.

Néanmoins, les diagrammes ci-cités sont incomplets pour décrire les phases secondaires susceptibles de se former. Il a été établi par Scragg *et al.*[26] que la phase CZTS peut être obtenue en présence de phases secondaires contenant des sulfures d'étain. Le diagramme ternaire proposé par Scragg *et al.* est illustré sur la figure (I.7). En bleu, les ratios du Cu, Sn et Zn correspondant à la stœchiométrie.

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

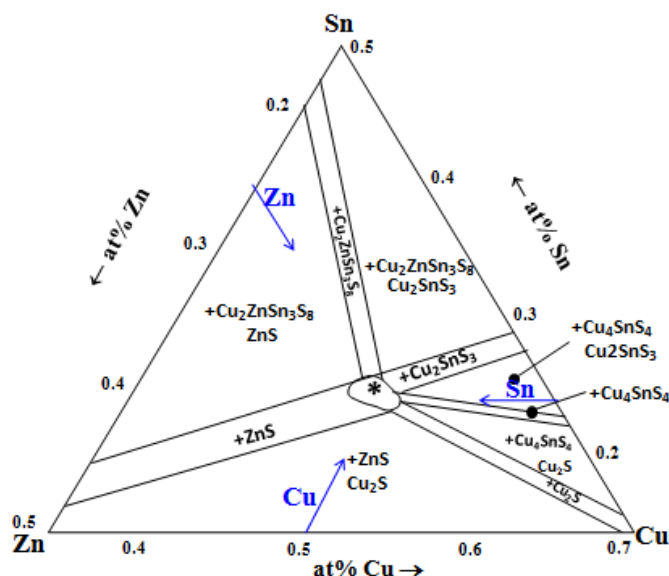


Figure I.7: Diagramme ternaire Cu-Zn-Sn proposé par [26] pour décrire les phases secondaires dans le CZTS.

On note l'existence de cinq régions à deux phases chacune ; où chaque phase est en équilibre avec le CZTS. Entre ces dernières, ils existent cinq autres régions à trois phases où la phase secondaire de deux régions limitrophes se forme à côté du CZTS. Il est à préciser que d'autres phases non observées dans ce diagramme (Cu_4SnS_6 et SnS_2) ont été rapportées [27].

Dans le but de simplifier le diagramme avec les différentes zones et afin de prédire la formation d'une telle ou telle phase secondaire et surtout dans quelles conditions ces phases risquent de se former, la notation de Scragg est souvent utilisée. Cette notation est appliquée pour le CZTS que pour le CZTSe. Les différentes phases cristallines mineures susceptibles de se former sont indiquées dans le tableau (I.1), en fonction de l'élément X qui peut représenter le soufre et/ou le sélénium.

Zone	Phases secondaires mineurs
Pauvre en Cu	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{X}_8$ et ZnX
Riche en Cu	Cu_2X
Pauvre en Sn	Cu_2X et ZnX
Riche en Sn	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{X}_8$
Pauvre en Zn	CuSnX , $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{X}_8$ et Cu_2X
Riche en Zn	ZnX

Tableau I.1 : Phases secondaires attendues en fonction de la composition en éléments cationiques [28].

I.4.2 Propriétés optiques

Le potentiel d'un matériau destiné à des applications photovoltaïques se mesure essentiellement par ses propriétés optiques. Une absorption maximale de la lumière sur tout le spectre solaire est l'une des propriétés les plus importantes que doit posséder un absorbeur. De ce fait, il est préférable d'avoir un absorbeur à bande interdite directe dont la largeur est suffisamment ajustée permettant d'absorber un spectre plus large.

Selon les calculs de la densité d'états électroniques (Density of States DOS) [29,30], le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se trouve au même point de symétrie Γ comme le montre la figure (I.8). Ceci montre que le CZTSSe possède un gap optique direct dont la valeur vaut 1.0 eV pour le CZTSe et celle du CZTS est 1.5 eV. Elle varie entre ces deux valeurs pour le chalcogénure mixte $\text{CZTS}_x\text{Se}_{1-x}$ et peut être modulé grâce aux taux de soufre et de sélénium.

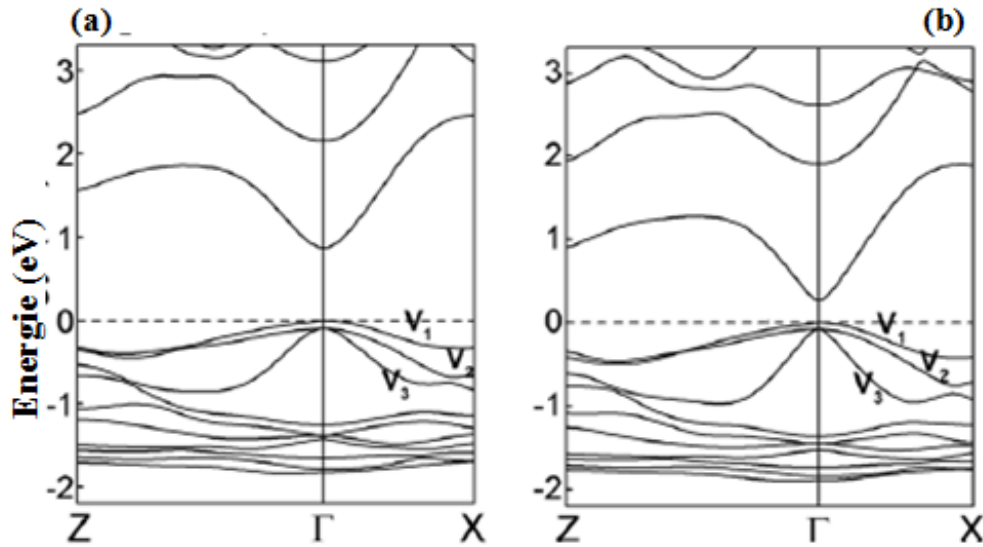


Figure I.8: Densités d'état électroniques **(a)** CZTS ; **(b)** CZTSe

Les valeurs des gaps qui peuvent être atteintes sont proches de la valeur optimale qui permette une absorption du spectre solaire en atteignant la limite de Shockley-Queisser à 32% de rendement pour un absorbeur dont la largeur de bande interdite est de 1.13 eV [31]. Chen *et al.*[32] montrent que la largeur de bande interdite peut être donnée par l'équation suivante :

$$E_g(x) = xE_g(\text{CZTS}) + (1 - x)E_g(\text{CZTSe}) - bx(1 - x) \quad (\text{I.1})$$

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$

où x représente le taux $[\text{S}]/([\text{S}]+[\text{Se}])$ et b est un paramètre d'ajustement appelé "bowing parameter" tel que $b = 0,1$ eV. La largeur de bande interdite est représentée par la figure (I.9). Vu que b est petit, la variation de la largeur de la bande interdite est approximativement linéaire.

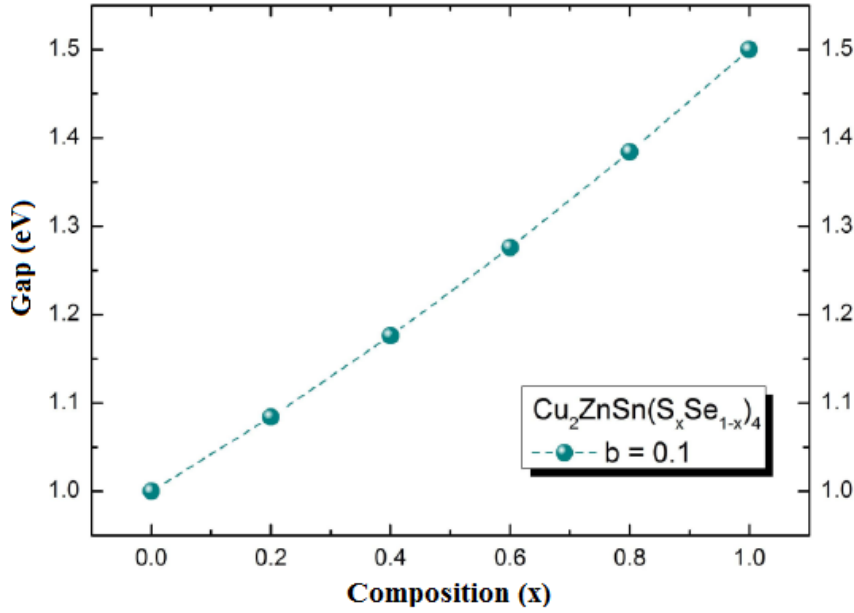


Figure I.9: Variation du gap E_g en fonction de la composition (x) de $\text{CZTS}_x\text{Se}_{1-x}$.

Le CZTSSe possède un coefficient d'absorption supérieur à 10^4 cm^{-1} au maximum d'émission du spectre solaire. Cela lui permet d'absorber au moins 90% de la lumière [33] du spectre solaire sur une épaisseur relativement faible de l'ordre de quelques micromètres. Cependant, il est relativement plus important pour des énergies élevées ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$ à $h\nu > E_g + 1 \text{ eV}$) [34]. Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon est représenté sur la figure (I.10).

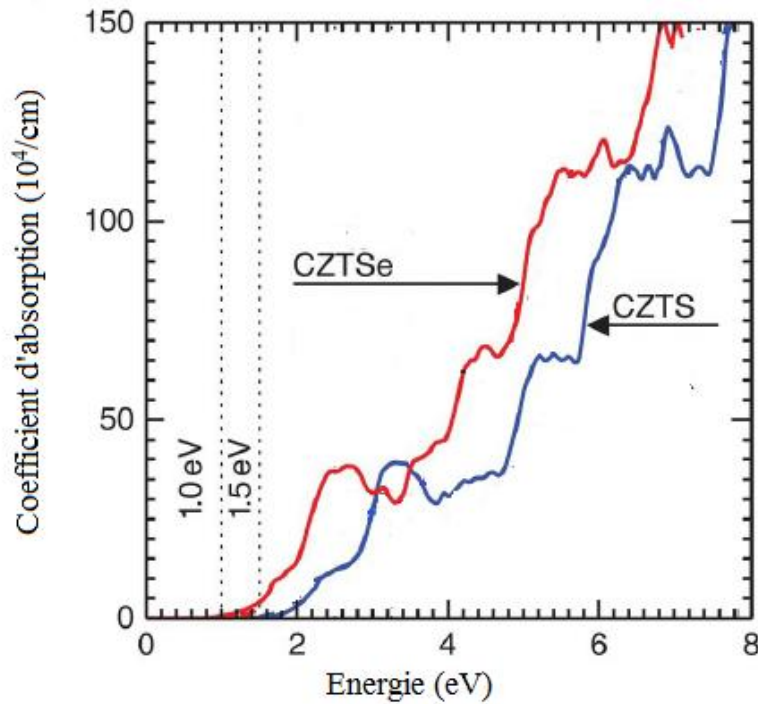


Figure I.10: Coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon de CZTS et de CZTSe [34].

I.4.3 Propriétés électriques

Les performances d'une cellule solaire sont fortement liées aux propriétés électriques, qui dépendent principalement de la structure cristalline et des défauts intrinsèques qui se forment dans le matériau absorbeur lors de la croissance. En effet, Les principales caractéristiques électriques des matériaux semiconducteurs résultent des déplacements des porteurs de charge sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique. Outre le type de conduction, la densité des porteurs, la résistivité et la mobilité sont généralement déterminés par les mesures à effet Hall en utilisant la méthode de Van der Pauw à température ambiante. En revanche, les mesures à basses températures permettent de déterminer les différents mécanismes qui gouvernent les déplacements des porteurs. L'étude des propriétés électriques des cristaux et des couches minces de CZTSSe a fait l'objet de plusieurs travaux [35–38].

La conductivité électrique est une grandeur clé pour les matériaux absorbeurs. Contrairement au silicium dopé intentionnellement, le CZTS est un semiconducteur naturellement de type *p*. Ce type de conductivité est attribué aux défauts intrinsèques dans le composé, notamment la dominance des anti-sites Cu_{Zn} [39]. Par ailleurs, selon les recherches menées dans ce stade, les propriétés électriques du CZTSSe sont également influencées par plusieurs facteurs ; à savoir la technique de dépôt utilisée, la composition chimique, la formation des phases secondaires et la densité de défauts. La résistivité des composés

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

CZTSSe varie d'une façon significative entre les couches minces et les cristaux en massif. Des valeurs comprises entre $10^{-3} \Omega.\text{cm}$ et $10^3 \Omega.\text{cm}$ ont été rapportées dans la littérature pour les couches minces de CZTSSe. Tandis que la résistivité des cristaux en massif varie entre $1 \Omega.\text{cm}$ et $350 \Omega.\text{cm}$. En effet, les faibles résistivités rapportées sont en lien direct avec l'augmentation de la teneur en cuivre impliquant la formation des phases $\text{Cu}_x\text{S}(\text{Se})$, ce qui suggère que les couches riches en cuivre ne sont pas convenables pour les cellules solaires [40].

Le transport des porteurs de charge est altéré par les interactions que ceux-ci peuvent avoir avec les perturbations locales (impuretés, défauts cristallins, vibration de réseau), autrement appelées "mécanismes de diffusion". La mobilité des porteurs de charges du composé CZTSSe est fortement liée à ces différents mécanismes, ce qui justifie la différence des valeurs de mobilité rapportées dans la littérature. La valeur la plus grande signalée pour le CZTS est de $35 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ [41,42], cependant, Bishop *et al.* [38] ont mesuré une mobilité de $150 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ pour des cristaux massifs de CZTSe. De telles fortes mobilités peuvent potentiellement améliorer les performances des dispositifs photovoltaïques en diminuant la résistance série, augmentant ainsi le facteur de forme et en augmentant la longueur de diffusion des porteurs générés, qui est proportionnel au produit de la durée de vie et de la mobilité [38]. Le tableau (I.2) résume les gammes des grandeurs électriques usuellement rencontrées dans la littérature et qui ont été mesurés à la température ambiante.

	Concentration (cm^{-3})	Mobilité ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	Résistivité ($\Omega.\text{cm}$)	Référence
CZTS	$10^{16}-10^{17}$	15-35	100	[42]
	$1.4 \times 10^{16}-1.6 \times 10^{17}$	15-35	51-135	[41]
	$\sim 10^{18}$	-	354	[23]
	6.886×10^{14}	7.231	1313	[43]
	8×10^{18}	6	0.13	[44]
CZTSe	10^{17}	40-55	10	[45]
	$4 \times 10^{17}-10^{19}$	50-150	1-17	[38]
	5×10^{18}	-	10	[23]
	$2.08 \times 10^{17}-2.13 \times 10^{20}$	-	$4.27 \times 10^{-1}-4.06 \times 10^{-3}$	[46]

Tableau I.2: Paramètres électriques de CZTS et CZTSe dans la littérature.

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

Bien que de nombreux articles aient étudié la synthèse de CZTS, CZTSe et CZTSSe avec différents rapports stœchiométriques ($\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$, Zn/Sn), la relation entre la concentration des porteurs et les rapports des éléments n'est pas encore claire. Chen *et al.* [39] ont signalé une augmentation de concentration des porteurs de 10^{15} cm^{-3} à 10^{18} cm^{-3} lorsque le rapport $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ passe de 0.8 à 1. D'autre part, étant donné que le rendement record est obtenu pour un faible rapport $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ autour de 0.8, on peut conclure que le meilleur rendement est atteint à une concentration des porteurs majoritaires relativement faible, plutôt qu'à une concentration élevée. Cela semble difficile à comprendre, car on s'attend généralement à ce qu'une concentration de porteurs relativement élevée soit bénéfique pour la conductivité électrique et donc le rendement des cellules solaires.

I.5 Mécanismes de transport électronique dans les composés CZTSSe

La clé de la compréhension des dispositifs pour le photovoltaïque réside dans le fait de mettre en évidence leurs caractéristiques physiques. A cet effet, nous décrirons dans ce qui suit les différents mécanismes de transport électronique dans les composés CZTSSe; à savoir les mécanismes de conduction électrique et ceux liés à la diffusion des porteurs de charge (scattering).

I.5.1 Conduction électrique

En générale, le mouvement des charges électriques (et l'apparition d'un courant) dans les composés CZTSSe s'effectue selon deux mécanismes distincts opérant en parallèle dans de variantes proportions en fonction de la température [35,36,47,48]. La conduction électrique dite « de bande » prédomine dans le régime de température au-delà de 150 K. Le transfert de charges dans ce cas est relié à l'excitation thermique des trous dans la bande de valence [49]. Dans le régime de basses températures ($<150 \text{ K}$), la littérature mentionne un autre mécanisme de conduction électrique. En effet, plus la température diminue, plus l'énergie thermique nécessaire à l'activation de la conduction à bande diminue [50]. La conduction électrique est alors assurée par le saut de porteurs de charge et on parle donc de conduction par "Hopping". Deux différents mécanismes de hopping opèrent selon l'énergie thermique (KT) : le hopping NNH (Hopping Nearest Neighbor) opère dans la gamme 70-150 K [35,36], c.à.d. lorsque l'énergie thermique est plus importante que la différence d'énergie entre les différents sites disponibles pour les sauts de porteurs. Lorsque la température est davantage diminuée (5-70K), le hopping M-VRH (Mott-Variable Range Hopping : saut à distance variable) commence à avoir lieu. En d'autres termes, lorsque la différence d'énergie entre deux sites

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

voisins est importante, il est favorable que le porteur saute sur un site plus éloigné en distance mais plus proche en énergie [49]. Il est à noter que la gamme de dominance de ce type de mécanisme, qui est autour de quelques Kelvins, est bien inférieure que celle disponible dans l'instrument de l'effet Hall (ECOPIA HMS 5300) utilisée dans cette étude, ainsi la conduction par hopping mentionnée dans ce travail fera référence à la conduction par hopping NNH.

I.5.2 Diffusion de porteurs

La conductivité d'un semiconducteur dépend de la mobilité des porteurs, qui elle-même dépend de la température. La mobilité des porteurs de charges désigne la capacité des porteurs de se mouvoir dans la matrice d'un semiconducteur sous l'action d'un champ électrique. En effet, la mobilité des porteurs est liée directement aux différents modes de diffusion opérant simultanément. L'impact d'un mécanisme de diffusion sur la mobilité globale à l'échelle du matériau peut s'additionner à celui des autres mécanismes selon la règle des inverses de Matthiessen :

$$\frac{1}{\mu} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (\text{I.2})$$

Où μ_i représente la mobilité limitée par chacun des mécanismes de diffusion (impuretés, défauts cristallins, vibrations du réseau).

I.5.2.1 Interactions avec le réseau cristallin (diffusion par les phonons)

Sous l'influence de la température, les atomes oscillent autour de leur position dans la maille. En mécanique quantique, ce phénomène est défini par une unité que l'on appelle "phonon". En distordant le réseau, ces phonons entraînent une variation du potentiel électrique. Cela entraîne l'apparition de champs électriques locaux qui vont influencer le déplacement des porteurs de charge. L'augmentation de la température entraîne davantage de vibrations, qui vont réduire d'autant la mobilité.

I.5.2.2 Interactions avec les impuretés ionisées

La présence d'impuretés ionisées dans le matériau va induire la présence de champs électriques, qui vont venir modifier la trajectoire des porteurs de charge libres. Ainsi, les interactions coulombiennes entre les porteurs de charge et les impuretés ionisées modifient significativement la valeur de μ [51]. Plus la densité des impuretés ionisés sera importante plus la mobilité sera réduite, cela étant d'autant plus vrai que la température sera faible. En

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

d'autres termes, la réduction de la vitesse thermique des porteurs entraîne en effet une augmentation de l'intensité de leur interaction avec les impuretés ionisées [52].

I.5.2.3 Diffusion par les défauts cristallins

Les défauts cristallins étendus (joints de grains, dislocations, etc.) peuvent également venir impacter la mobilité des porteurs. Cependant, la contribution des défauts cristallins est très faible devant celle des deux autres facteurs de diffusion des porteurs.

I.6 Défauts dans les composés CZTS/Se

Les défauts cristallographiques dans les matériaux semiconducteurs sont d'une importance cruciale pour l'application de ceux-ci dans les dispositifs photovoltaïques, du fait que ces défauts affectent de façon très significative la génération, la séparation et la recombinaison des paires électron-trou [39]. Dans les composés quaternaires CZTS et CZTSe, et vue le nombre des atomes constituant ces composés, plusieurs défauts intrinsèques ponctuels peuvent se former selon les conditions de croissance et la variation de la stœchiométrie; à savoir les défauts de type lacunes (V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} , V_{S} et V_{Se}), de type interstitiels (Cu_i , Zn_i , Sn_i , S_i et Se_i) et des anti-sites A_B (substitution d'un atome A à la place d'un atome B) Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , Sn_{Cu} , etc.). Ces défauts peuvent jouer le rôle d'accepteurs (capteur d'électrons) ou de donneurs (fournisseur d'électrons). En outre, les défauts donneurs et accepteurs peuvent également se compenser et s'attirer mutuellement, formant ce qu'on appelle "défauts complexes" ($V_{\text{Cu}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}$, $2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$, etc.).

Toutefois, les niveaux énergétiques des défauts peuvent être localisés au niveau superficiel ou profond dans la bande interdite, et leurs énergies de formation dépendent du niveau de Fermi ainsi que des potentiels chimiques des éléments constitutifs [28,39]. En effet, les défauts superficiels influent sur les concentrations des porteurs minoritaires et majoritaires de sorte que la conductivité pourra être affectée. Tandis que les défauts profonds peuvent constituer des pièges ou des centres de recombinaison des paires électron-trou photogénérées et limitent, par conséquent, leur durée de vie. Les lacunes de cuivre V_{Cu} , considérées comme des défauts accepteurs superficiels (à 0.02 eV au-dessus du maximum de la bande de valence (VBM)), se sont avérées bénéfiques pour aboutir à une conduction de type *p*, tandis que les autres lacunes tels que V_{Zn} , V_{Sn} , V_{S} et V_{Se} ne sont pas favorables. La formation des anti-sites dans CZTS/Se est favorisée par la similarité des rayons atomiques des éléments comme le cuivre et le zinc. Selon leurs énergies de formation et niveaux d'ionisation, les anti-sites dans CZTS/Se peuvent être des niveaux donneurs ou accepteurs. L'antisite Cu_{Zn} est un défaut

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

accepteur superficiel (mais peu profond que V_{Cu}), sa présence contribue d'une façon significative dans la conduction de type p du CZTS/Se. En revanche, d'autres défauts ont des effets néfastes sur la fiabilité du matériau. Le tableau (I.3) résume les défauts possibles dans CZTS/Se et leurs impacts sur les cellules solaires de CZTS [53].

	Détails des défauts	Niveaux d'ionisation (Donneur/Accepteur)	Impact
Lacunes	V_{Cu}	Un, Accepteur	Superficiel, bénéfique pour des hautes performances.
	V_{Zn}	Deux, Accepteur	Pas favorable, niveaux profonds
	V_{Sn}	Quatre, Accepteur	Impact négatif sur les performances, niveaux profonds.
	$V_{\text{S}}/V_{\text{Se}}$	Un/Un, Donneur	Pas favorable, états à mi-gap
Anti-sites	Cu_{Zn}	Un, Accepteur	Peu profond que V_{Cu} , contribue à la conductivité de type P.
	Zn_{Cu}	Un, Donneur	Pas favorable, niveau superficiel proche de la bande de conduction
	Cu_{Sn}	Trois, Accepteur	Pas favorable, profond et multi-niveaux
	Sn_{Cu}	Deux, Donneur	Pas favorable, niveaux profond/ états à mi-gap
	Zn_{Sn}	Deux, Accepteur	Pas favorable, niveaux profonds
	Sn_{Zn}	Deux, Donneur	Pas favorable, états à mi-gap
Interstitiels	Cu_i	Un, Donneur	Pas favorable, états superficiels proche de la bande de conduction
	Zn_i	Deux, Donneur	Pas favorable, états à mi-gap

Tableau I.3: Défauts possibles dans CZTS/Se et leurs impacts.

I.6.1 Energies de formation

Les énergies de formation des défauts ponctuels dans CZTS et CZTSe en fonction du niveau de Fermi prédites par Chen *et al.*[39] sont représentées sur la figure (I.11). Les cercles sur la figure représentent le changement de l'état de charge: vides pour les défauts accepteurs et remplis pour les défauts donneurs. Ce qui correspond aux niveaux de transition (ionisation).

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

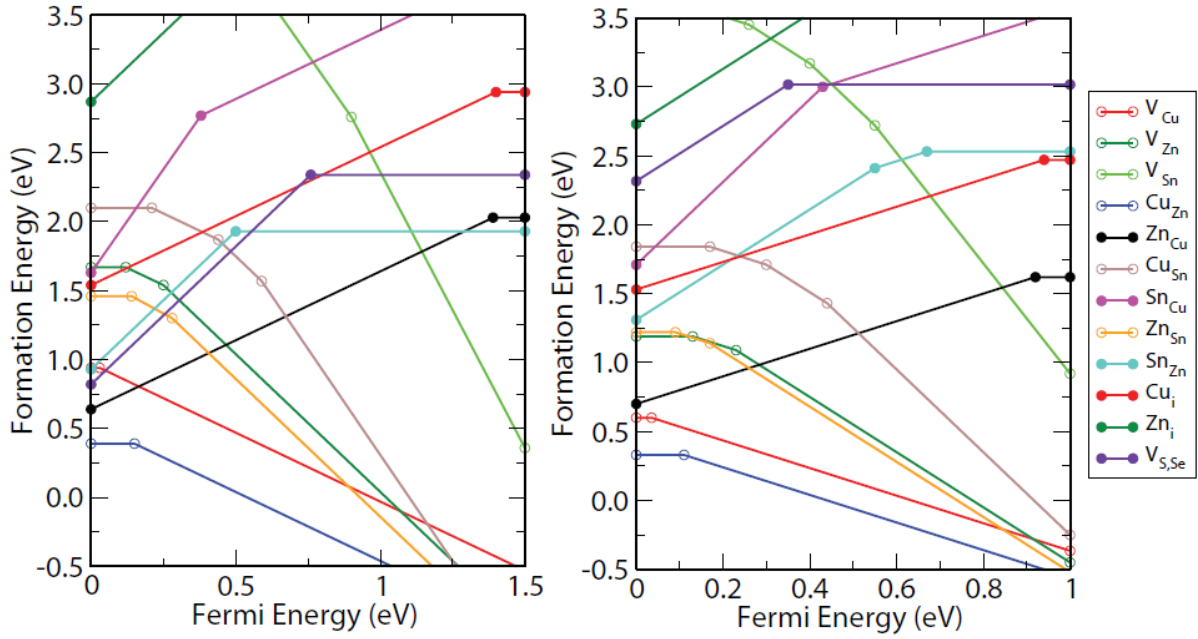


Figure I.11: Energie de formation des défauts dans CZTS (à gauche) et CZTSe (à droite).

L'antisite Cu_{Zn} possède la plus faible énergie de formation par rapport aux autres défauts, y compris la lacune de cuivre V_{Cu} . Ce serait donc le défaut accepteur présent en plus grande concentration. Les autres défauts accepteurs comme V_{Zn} , Zn_{Sn} et Cu_{Sn} ont de grandes énergies de formation ($>1\text{eV}$) et par conséquent, leur contribution dans la conductivité électrique est également négligeable. Ainsi, les défauts donneurs à l'état neutre possèdent tous de grandes énergies de formation ($>2\text{ eV}$ pour le CZTS, $>1.5\text{ eV}$ pour CZTSe) beaucoup plus grandes que celles des défauts accepteurs, ce qui explique la conductivité de type p largement observée dans les composés CZTS et CZTSe.

I.6.2 Niveaux d'ionisation (transition)

Le potentiel des défauts à faible énergie à produire des porteurs libres et à contribuer dans la conductivité électrique du matériau dépend de leurs niveaux de transition. Les niveaux de transition des différents défauts de CZTS et CZTSe, rapportés par Chen *et al.*[39], sont représentés sur la figure (I.12). Les barres en rouge et en bleu représentent les niveaux énergétiques des défauts accepteurs et donneurs, respectivement, avec les états de charge mentionnées entre parenthèses.

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

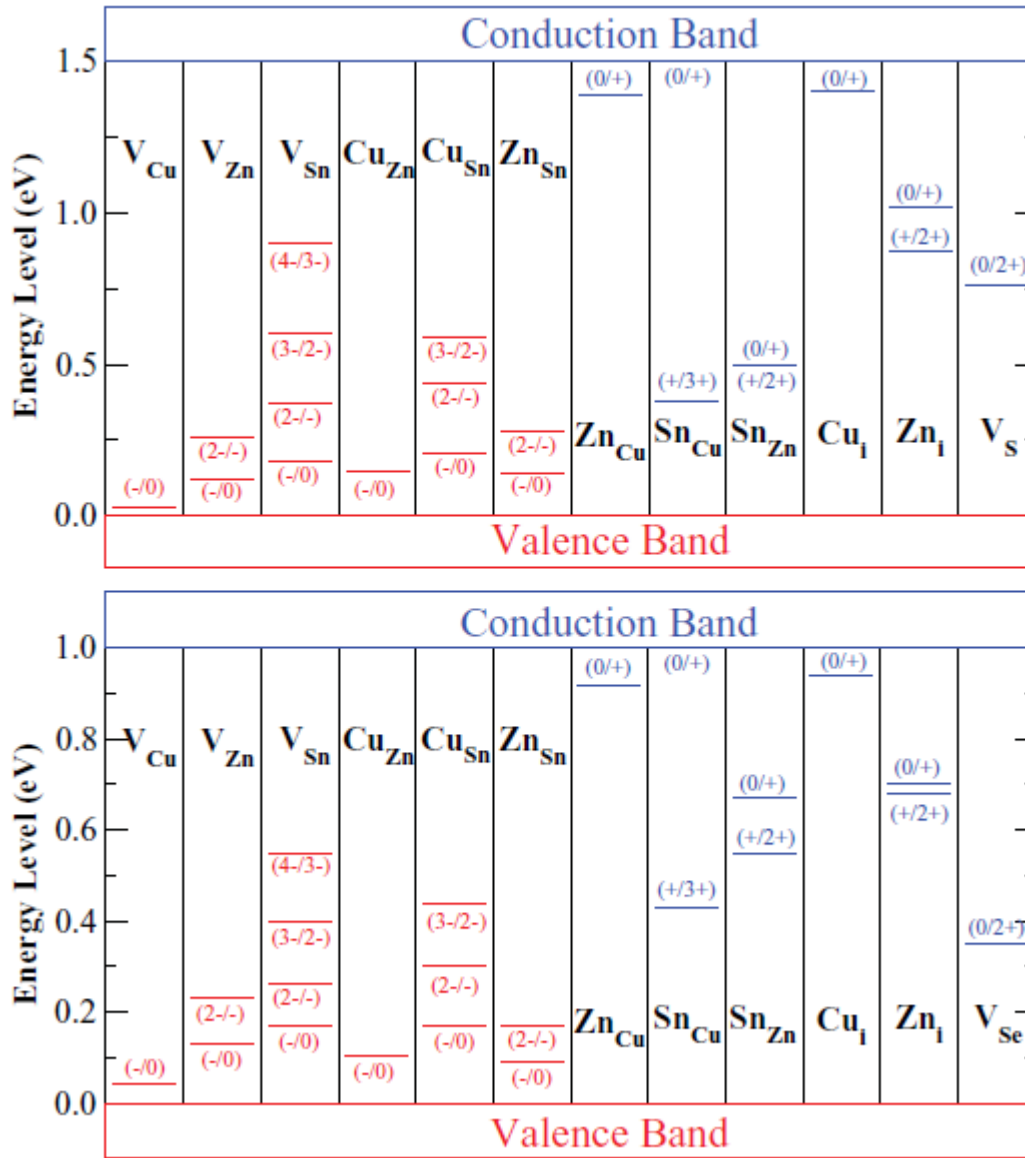


Figure I.12: Les niveaux d'ionisations des défauts intrinsèques dans la bande interdite de CZTS (en haut) et CZTSe (en bas).

L'antisite Cu_{Zn} est à 110 meV et à 150 meV au-dessus de la bande de valence (VBM) pour le CZTSe et le CZTS, respectivement. Ces niveaux sont à la fois plus profonds que les valeurs rapportées pour les lacunes V_{Cu} (50 meV) [39]. Selon Nagaoka *et al.*[42] et Han *et al.*[54], les défauts accepteurs de type V_{Cu} sont toujours les plus proches de la bande de valence et qui fourniraient la majorité des trous et par conséquent, ils contribuent à la conduction de type p . Les niveaux énergétiques associés aux autres défauts accepteurs (Cu_{Sn} , Zn_{Sn} , V_{Zn} et V_{Sn}) et notamment les transitions entre états de charge élevés tels que $(4-/3-)$ et $(3-/2-)$ sont profonds et leur contribution dans la conductivité est, par conséquent, limitée.

Une autre approche a mis en évidence la formation et l'impact des défauts complexes et leurs potentiels à induire certaines modifications des propriétés physiques. Le défaut

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

complexe $[\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}]$ est le défaut ayant la plus faible énergie de formation de 0.2 eV. Son impact sur les structures électroniques et les propriétés optiques est négligeable vu qu'il est neutre [39]. Toutefois, d'autres complexes peuvent avoir lieu et conduisent à la non-stœchiométrie des composés CZTS et CZTSe. Pour des composés riches en zinc et déficients en cuivre, les complexes $[\text{Zn}_{\text{Sn}} + 2\text{Zn}_{\text{Cu}}]$ et $[\text{V}_{\text{Cu}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}]$ sont les plus présents. Par contre, lorsque les composés deviennent pauvres en zinc et riches en étain, la concentration des défauts $[2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}]$ devient plus importante. L'existence des complexes $[\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}]$ et $[2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}]$ causerait une baisse significative de la largeur de bande interdite comme mentionné sur la figure (I.13) [39].

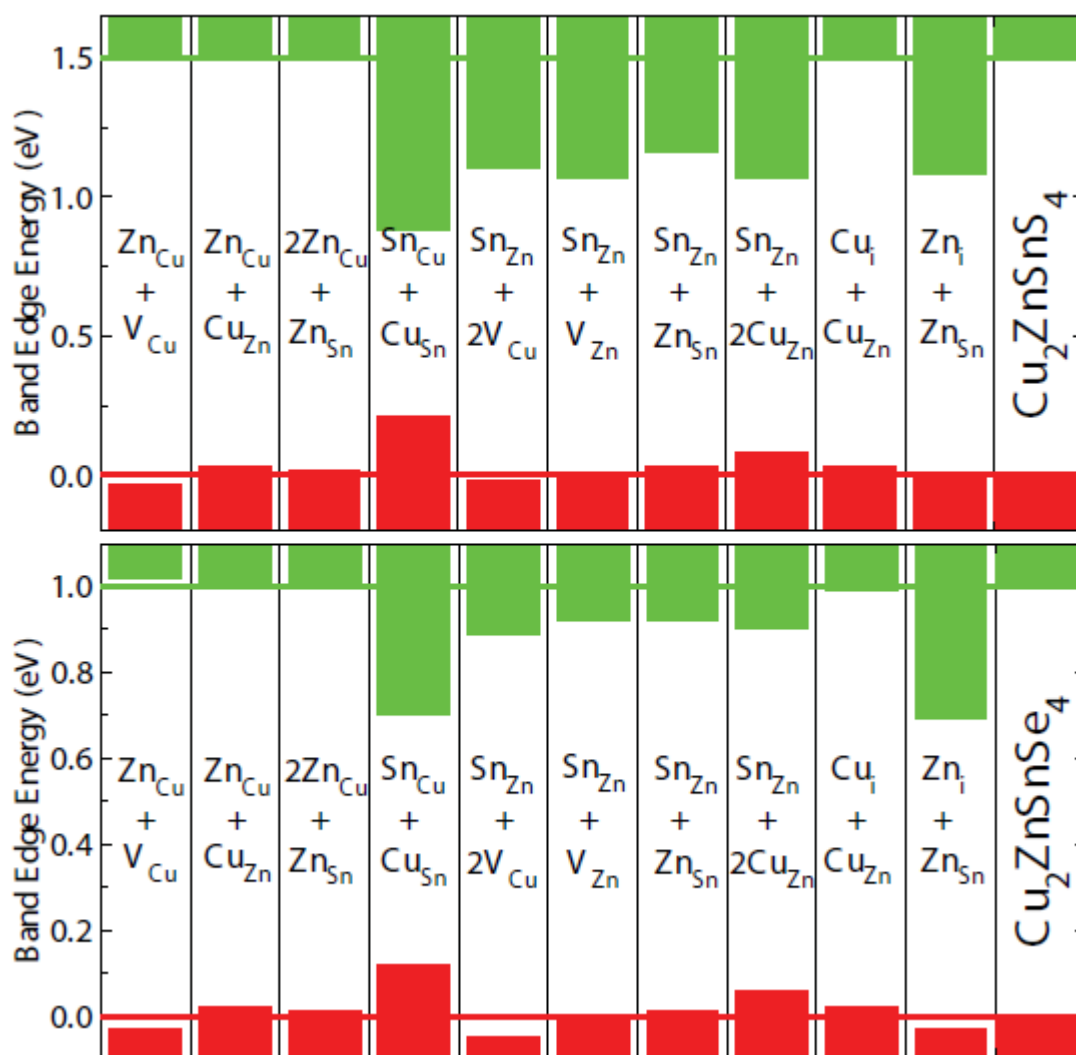


Figure I.13: Impact des défauts complexes sur la bande interdite de CZTS (en haut) et CZTSe (en bas).

I.7 Cellules solaires à base de CZTS(Se)

I.7.1 Revue de rendement

Bien que la conception des matériaux quaternaires soit datée des années 50, l'effet photovoltaïque du matériau CZTS a été signalé par Ito et Nakazawa en 1988 [8] dans leurs travaux portant sur la fabrication des hétéro-diodes à base d'une jonction CZTS/OTC (Oxyde de Cadmium et d'étain). Le gap des couches minces rapporté dans cet article de 1.45 eV a ouvert l'esprit vers l'application de ce matériau comme absorbeur de cellule photovoltaïque. En 1997, la première cellule photovoltaïque à base de CZTS a vu le jour. Caractérisée par un rendement η , un facteur de forme FF , une tension de circuit ouvert V_{CO} et une densité de courant de court-circuit J_{CC} de 0.66%, 27.7%, 400 mV et 6 mA/cm³, respectivement. La cellule présentée par Katagiri *et al.*[55] est d'une structure Verre/Mo/CZTS/CdS/ZnO:Al dont la couche absorbante de CZTS a été déposée par sulfuration des précurseurs déposés par évaporation. Par la suite, le même groupe de recherche a optimisé ses procédés de fabrication et a procédé à la sulfuration en deux étapes des précurseurs déposés sous vide, ce qui a abouti à établir un nouveau record de 2.62 % en 2001 [56]. Le rendement passe davantage à 5.45 % en 2003 [57], puis à 6.77 % en 2008 [58]. Le mérite dans l'amélioration du rendement revient à l'usage d'un réacteur en acier et une pompe à vide turbo, ce qui a permis d'atteindre des vides poussés et éviter ainsi toute contamination. En parallèle, les cellules solaires à base de CZTSe ont été aussi en cours de développement. En 1997, un rendement de 0.6 % a été obtenu par des couches déposées sous vide [59]. Le rendement a atteint 3.2 % en 2009 [60] par des couches obtenues en sélénisant des précurseurs déposés par pulvérisation. Brammertz *et al.*[61] ont développé en 2013 une cellule de laboratoire à base de CZTSe pur avec 9,7% de rendement par sélénisation de précurseurs déposés par pulvérisation. L'année suivante, avec le même procédé de fabrication, leur cellule à base de CZTSe pur a atteint 10,4% de rendement [62]. En 2013, Kato *et al.* [63] ont développé du CZTS pur par sulfuration des précurseurs. En contrôlant la structure d'empilement des précurseurs ainsi que les conditions de sulfuration, ils ont obtenu une cellule à base de CZTS avec 9,2% de rendement et elle est actuellement le rendement record avec du soufre pur.

Par ailleurs, le chalcogénure mixte CZTSSe représente une avancée technologique majeure dans le domaine. Le laboratoire IBM développe une méthode de fabrication par voie humide qui consiste à déposer les précurseurs par spin-coating. Au préalable, ils sont tous dissous dans une solution d'hydrazine. Le matériau est ensuite obtenu par recuit. En quelques

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

années, le procédé est développé et les rendements des cellules obtenus atteignent successivement 9.6 % [64], 10,1% [65], 11,1% [33] puis 12,6% [66].

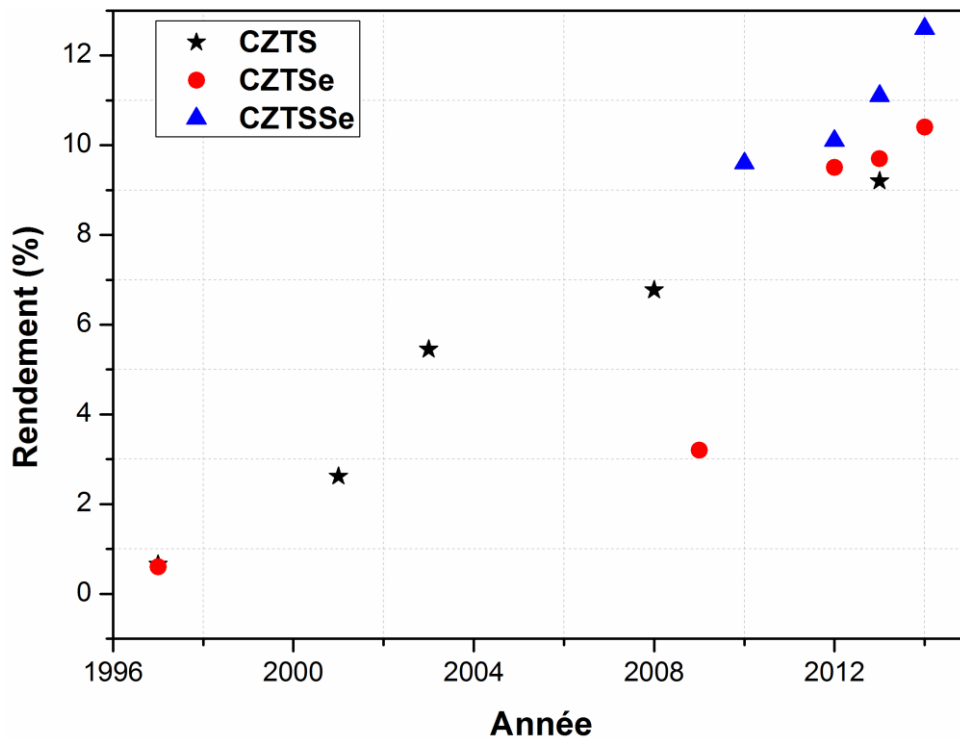


Figure I.14: Evolution du rendement des cellules solaires à base de CZTSSe.

I.7.2 Défis de rendement

Bien que le CZTS/Se soit doté des propriétés optoélectroniques souhaitables pour les applications photovoltaïques, le rendement record atteint à nos jours par des cellules solaires à base de CZTSSe reste, néanmoins, inférieur à la limite de Shockley-Queisser qui envisage un rendement théorique supérieur à 30% [31]. Cette limitation de rendement provient principalement d'une tension de circuit ouvert V_{CO} au-dessous de ce qui est attendu au vue du matériau et de celle présenté par des cellules solaires à base de CIGS ($V_{CO} = 0.734$ V) [1]. Plusieurs facteurs pourront être l'origine de la faible valeur de V_{CO} :

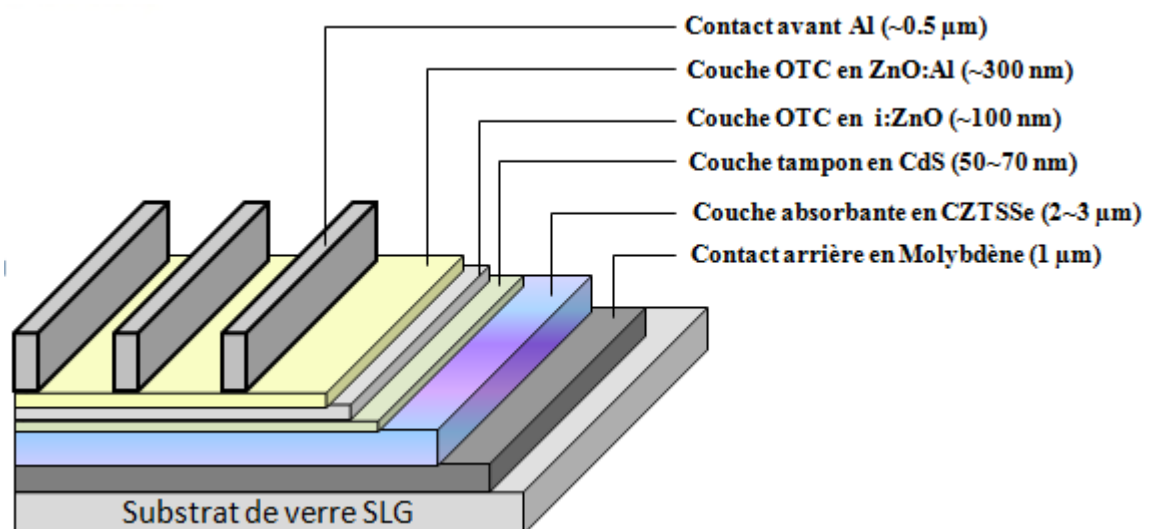
- ♦ Une qualité limitée de la couche absorbante qui engendre la présence d'une forte concentration en défauts ponctuels qui a pour conséquence de piéger les porteurs de charge.
- ♦ Un contact imparfait à l'interface contact arrière/CZTSSe impliquant un taux de recombinaison important.
- ♦ Une interface avec la couche tampon non-optimale impliquant également des recombinaisons importantes.

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

L'amélioration de la faible valeur de V_{CO} des cellules solaires à base de CZTSSe ($V_{CO}=0.513 \text{ V}$) [66] et par conséquent, l'amélioration du rendement, est désormais l'objet d'un consensus de la communauté des chercheurs, tout en développant des procédés de fabrication à faible coût.

I.7.3 Structure de la cellule solaire à base du CZTSSe

Une cellule solaire est constituée d'un ensemble de couches minces semiconductrices, avec une épaisseur totale d'environ $5 \mu\text{m}$. Contrairement aux cellules traditionnelles à base de silicium, les cellules solaires à base de CZTS sont de type hétérojonction, c'est-à-dire que les régions n et p sont constitués de matériaux différents. À partir des travaux bibliographiques, le schéma conventionnel d'une cellule solaire CZTSSe est représenté sur la figure (I.15). Dans un premier temps, le contact métallique arrière de la cellule PV, de $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur, est en molybdène (Mo). Il est réalisé par pulvérisation cathodique sur un substrat en verre sodocalcique (en anglais Soda Lime Glass SLG). Le CZTSSe est ensuite déposé à partir de techniques de dépôts physiques ou chimiques dans une gamme d'épaisseur variant de 1 à $3 \mu\text{m}$. La couche tampon (semiconducteur type n) est ensuite déposée sur l'absorbeur CZTSSe par la méthode du bain chimique (CBD) pour former l'hétérojonction. Habituellement, on utilise du CdS avec une faible épaisseur variant de 50 à 70 nm afin de conserver la faible résistance série de la cellule. Sur cette dernière, une couche intrinsèque de ZnO (couche résistive) de 70 à 100 nm est déposée par pulvérisation cathodique. Une seconde pulvérisation est enchainée pour déposer la couche d'oxyde conducteur transparent ZnO dopé aluminium (ZnO:Al), puis reliée finalement à une grille métallique en Aluminium (Al) ou en Argent (Ag).



Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$

Figure I.15: Schéma représentatif d'une cellule solaire à base de CZTSSe.

I.7.3.1 Substrat

Le substrat est un support permettant la tenue mécanique des différentes couches dont l'empilement est de quelques millimètres d'épaisseur. Le choix d'un substrat se justifie par le fait qu'il répond aux critères chimiques, thermiques et mécaniques pour la fabrication de cellules solaires de hautes qualités. Entre autres, le verre sodo-calcique est favorisé pour 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 outre, il agit comme source de sodium (Na) qui diffuse vers la couche absorbante via le contact arrière. Son effet bénéfique sur le fonctionnement de la cellule a été démontré par de nombreux auteurs.

I.7.3.2 Contact arrière

L'électrode de contact arrière est la première couche déposée sur le substrat, D'un point de vue électrique, il constitue le pôle positif du générateur photovoltaïque. Il vise principalement à collecter les porteurs à partir de l'absorbeur et de les livrer à la charge externe. Il doit donc, répondre à certains critères chimiques, mécaniques et économiques. Parmi de nombreux métaux étudiés, le molybdène est le plus couramment utilisé comme contact arrière des cellules solaires CZTS, en raison de sa stabilité relative aux températures élevées imposées lors de la fabrication des cellules, et de sa faible résistance de contact avec le CZTS. La méthode de dépôt utilisée est la pulvérisation cathodique.

I.7.3.3 Absorbeur

C'est Un semiconducteur de type p qui forme la première partie de l'hétérojonction. Comme son nom l'indique, c'est la partie où la majorité des photons seront absorbée pour générer des paires électron-trou. Dans le cas présent, il s'agit de CZTS/Se ayant une conductivité de type p et un gap direct de largeur qui varie de 1 eV (CZTSe) à 1.5 eV (CZTS). Les méthodes de dépôt du CZTS/Se sont variées, les plus communes étant la pulvérisation cathodique et l'évaporation thermique. En revanche, la technique de dépôt à base d'hydrazine a démontré un potentiel croissant en permettant d'atteindre des rendements record.

I.7.3.4 Couche tampon

C'est un semiconducteur ayant une conductivité de type n pour former la jonction p - n . Sa dénomination provient du fait qu'elle joue un rôle de protection physique de la couche de CZTS lors de dépôt par pulvérisation de la couche fenêtre qui peut engendrer des défauts à la

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

surface de CZTS. La couche tampon joue, notamment, un rôle très important vis-à-vis des performances des dispositifs en assurant la transition électrique et structurale entre l'absorbeur et la fenêtre optique. Sa présence permet d'optimiser l'alignement des bandes entre le CZTS et la couche fenêtre, et permet une réduction considérable des pertes électriques associées aux recombinaisons à l'interface de celles-ci. D'ailleurs, Il est recommandé que la couche tampon ait un gap optique supérieur au gap de la couche absorbante et inférieur à celui de la couche fenêtre. Du point de vue morphologique, elle doit être homogène et compacte pour éviter tout effet de court-circuit au niveau des joints de grains de la couche absorbante. Actuellement, les meilleurs rendements sont obtenus en utilisant des couches tampon à base de sulfure de cadmium (CdS) qui est le matériau le plus utilisé. Cependant, en raison des contraintes liées à l'utilisation du cadmium qui est un élément toxique, d'importants efforts sont en cours pour trouver un matériau de substitution. La méthode la plus courante de dépôt du CdS est le bain chimique (Chemical Bath Deposition, CBD).

I.7.3.5 Fenêtre optique

La couche fenêtre doit être à la fois transparente, afin de laisser suffisamment de lumière à la couche absorbante du dispositif, et conductrice pour permettre le transport du photocourant généré au circuit extérieur sans trop de pertes. Cette couche fenêtre est constituée d'oxyde transparent conducteur (TCO), sur lequel une fine grille métallique doublée (Ni-Al) est déposée de façon à réduire la résistance série de la couche fenêtre et de collecter les charges générées par le dispositif. Une bicouche ZnO est souvent utilisée pour le contact frontal transparent. La première couche est une couche mince de ZnO intrinsèque (i-ZnO), qui est typiquement de (~ 100 nm) d'épaisseur et très résistive. Elle sert à limiter la formation de court-circuit dans les zones présentant un recouvrement imparfait du CZTS par la couche tampon. La seconde couche est fréquemment du ZnO dopé à l'Aluminium (ZnO:Al). Une seconde couche d'oxyde de zinc de 100 à 250 nm d'épaisseur, fortement transparente et fortement dopée à l'aluminium (ZnO:Al) qui permet de récupérer les électrons photo-générés. La fenêtre optique est en général déposée par pulvérisation cathodique. L'épaisseur et le dopage de cette couche sont ajustés de façon à combiner transparence et conductivité. La bande interdite de la couche fenêtre doit être aussi élevée et aussi mince que possible afin de maintenir une faible résistance série. Le ZnO et le ZnO:Al ont respectivement des bandes d'environ 3,2 eV et 3,6 à 3,8 eV.

I.8 Conclusion

L'objectif visé au cours du présent chapitre est la mise en évidence du composé CZTSSe. L'intérêt porté à ce composé est principalement dû à l'abondance crustale et au faible coût de ses éléments constitutifs face à la cherté et la rareté de ceux constituant d'autres composés tels que le CIGS et le CdTe. Ces avantages font du CZTS/Se un matériau absorbeur prometteur dans la fabrication des cellules solaires en couches minces. Par conséquent, la mise en exergue des différentes propriétés que possède ce composé s'avère une étape importante pour cerner les questions qui gouvernent le rendement des cellules conçues par ceci. Pour ce faire, nous avons présenté une brève description des propriétés structurales, optiques et électriques, suivi par une étude sur les diagrammes de phase qui a permis d'établir plusieurs problématiques importantes dans la croissance du CZTS/Se. Les résultats obtenus à partir de cette investigation montrent que le contrôle de la composition est primordial et la formation du composé CZTS/Se nécessite un écart à la stœchiométrie (plus riche en zinc, plus pauvre en cuivre). Cependant, un trop grand décalage par rapport à la composition stœchiométrique empêche la formation du composé kesterite. En outre, nous avons rapportés quelques propriétés de transport des porteurs de charges ainsi que le comportement des défauts intrinsèques de ce matériau. Ceci est une voie intéressante pour définir les propriétés reliées au fonctionnement des cellules photovoltaïques à base de ce composé.

Cette investigation bibliographique a été également une occasion pour présenter la structure conventionnelle d'une cellule à base de CZTS/Se et donner en revue les rendements de conversion rapportés jusqu'à nos jours. Nous avons également étudié les propriétés de chaque couche constituant l'empilement et les enjeux qui leur sont associés.

I.9 Références bibliographiques

- [1] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, H. Sugimoto, Cd-Free $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ Thin-Film Solar Cell With Record Efficiency of 23.35%, *IEEE J. Photovolt.* 9 (2019) 1863–1867.
- [2] First Solar Achieves Yet Another Cell Conversion Efficiency World Record, (2016). <https://www.businesswire.com/news/home/20160223005315/en/First-Solar-Achieves-Yet-Another-Cell-Conversion-Efficiency-World-Record> (accessed April 11, 2021).
- [3] Zhao Kefeng: review and Analysis of Indium Market detailed comparison of data between China, the United States, Japan and South Korea_SMM | Shanghai Non ferrous Metals, (n.d.). <https://news.metal.com/newscontent/100896637/zhao-kefeng:-review-and-analysis-of-indium-market-detailed-comparison-of-data-between-china-the-united-states-japan-and-south-korea/> (accessed April 16, 2021).
- [4] V.M. Fthenakis, P.D. Moskowitz, Thin-film Photovoltaic Cells: Health and Environmental Issues in their Manufacture Use and Disposal, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 3 (1995) 295–306.
- [5] C. Wadia, A.P. Alivisatos, D.M. Kammen, Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 2072–2077.
- [6] F.-I. Lai, J.-F. Yang, Y.-L. Wei, S.-Y. Kuo, High quality sustainable $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) absorber layers in highly efficient CZTSe solar cells, *Green Chem.* 19 (2017) 795–802.
- [7] M. Terlemezoglu, Ö. Bayraklı Sürücü, C. Dogru, H.H. Güllü, E.H. Ciftpinar, Ç. Erçelebi, M. Parlak, CZTSSe thin films fabricated by single step deposition for superstrate solar cell applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 11301–11306.
- [8] K. Ito, T. Nakazawa, Electrical and Optical Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin Films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) 2094–2097.
- [9] K. Ito, ed., Copper zinc tin sulphide-based thin film solar cells, Wiley, Chichester, West Sussex, UK, 2014.
- [10] A. Ziti, B. Hartiti, H. Labrim, S. Fadili, H.J. Tchognia Nkuisi, A. Ridah, M. Tahri, P. Thevenin, Effect of copper concentration on physical properties of CZTS thin films deposited by dip-coating technique, *Appl. Phys. A.* 125 (2019) 218.

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

- [11] K.S. Gour, A.K. Yadav, O.P. Singh, V.N. Singh, Na incorporated improved properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin film by DC sputtering, *Vacuum*. 154 (2018) 148–153.
- [12] The periodic table of the elements by WebElements, (n.d.). <https://www.webelements.com/> (accessed April 16, 2021).
- [13] L. Becker, Chemical elements by market price, (n.d.). http://www.leonland.de/elements_by_price/en/ (accessed April 16, 2021).
- [14] C.H.L. Goodman, The prediction of semiconducting properties in inorganic compounds, *J. Phys. Chem. Solids*. 6 (1958) 305–314.
- [15] S. Schorr, Crystallographic Aspects of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), in: K. Ito (Ed.), *Copp. Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Sol. Cells*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 2015: pp. 53–74.
- [16] S. R. HALLt, J. T. SZYMANSKI, J. M. STEWART, Kesterite, $\text{Cu}_2(\text{Zn,fe})\text{SnS}_4$, and Stannite, $\text{Cu}_2(\text{FeZn})\text{SnS}_4$, structurally similar but distinct mineral, *Can. Mineral*. 16 (1978) 131–137.
- [17] S. Nakamura, T. Maeda, T. Wada, Electronic structure of stannite-type $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ by first principles calculations, *Phys. Status Solidi C*. 6 (2009) 1261–1265.
- [18] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.-H. Wei, Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X=S and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 041903.
- [19] D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K. Wang, S. Guha, The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 95 (2011) 1421–1436.
- [20] S. Schorr, The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 95 (2011) 1482–1488.
- [21] J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, G. Kresse, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study, *Phys. Rev. B*. 79 (2009) 115126.
- [22] L. CHOUBRAC, Cristallochimie de composés dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pour des applications photovoltaïques, Thèse doctorat, Université De Nantes, 2014.
- [23] A. Nagaoka, K. Yoshino, H. Taniguchi, T. Taniyama, K. Kakimoto, H. Miyake, Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ alloys grown by the melting method, *J. Cryst. Growth*. 386 (2014) 204–207.
- [24] I.D. Olekseyuk, I.V. Dudchak, L.V. Piskach, Phase equilibria in the Cu_2S – ZnS – SnS_2 system, *J. Alloys Compd.* 368 (2004) 135–143.

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

- [25] I.V. Dudchak, L.V. Piskach, Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--SnSe}_2\text{--ZnSe}$ system, *J. Alloys Compd.* 351 (2003) 145–150.
- [26] J.J. Scragg, Studies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films prepared by sulfurisation of electrodeposited precursors, Thèse doctorat, University of Bath, 2010.
- [27] R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, T. Voß, J. Schulze, A. Kirbs, A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, I. Kötschau, H.-W. Schock, The crystallisation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell absorbers from co-electroplated Cu–Zn–Sn precursors, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 2465–2468.
- [28] Giovanni Altamura, Development of CZTSSe thin films based solar cells, Thèse doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2014.
- [29] A. Khare, B. Himmetoglu, M. Cococcioni, E.S. Aydil, First principles calculation of the electronic properties and lattice dynamics of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 123704.
- [30] A.H. Reshak, K. Nouneh, I.V. Kityk, J. Bila, S. Auluck, H. Kamarudin, Z. Sekkat, Structural, Electronic and Optical Properties in Earth- Abundant Photovoltaic Absorber of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ from DFT calculations, *Int J Electrochem Sci.* 9 (2014) 20.
- [31] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of *p-n* Junction Solar Cells, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 510–519.
- [32] S. Chen, A. Walsh, J.-H. Yang, X.G. Gong, L. Sun, P.-X. Yang, J.-H. Chu, S.-H. Wei, Compositional dependence of structural and electronic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ alloys for thin film solar cells, *Phys. Rev. B*. 83 (2011) 125201.
- [33] T.K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, D.B. Mitzi, Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 34–38.
- [34] C. Persson, R. Chen, H. Zhao, M. Kumar, D. Huang, Electronic Structure and Optical Properties from First-Principles Modeling, in: K. Ito (Ed.), *Copp. Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Sol. Cells*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 2015: pp. 75–105.
- [35] V. Kosyak, M.A. Karmarkar, M.A. Scarpulla, Temperature dependent conductivity of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 263903.
- [36] A. Nagaoka, H. Miyake, T. Taniyama, K. Kakimoto, K. Yoshino, Correlation between intrinsic defects and electrical properties in the high-quality $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystal, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 112107.

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

- [37] A. Nagaoka, H. Miyake, T. Taniyama, K. Kakimoto, Y. Nose, M.A. Scarpulla, K. Yoshino, Effects of sodium on electrical properties in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystal, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 152101.
- [38] D.M. Bishop, B.E. McCandless, R. Haight, D.B. Mitzi, R.W. Birkmire, Fabrication and Electronic Properties of CZTSe Single Crystals, *IEEE J. Photovolt.* 5 (2015) 390–394.
- [39] S. Chen, A. Walsh, X.-G. Gong, S.-H. Wei, Classification of Lattice Defects in the Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Earth-Abundant Solar Cell Absorbers, *Adv. Mater.* 25 (2013) 1522–1539.
- [40] T. Tanaka, A. Yoshida, D. Saiki, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, T. Yamaguchi, Influence of composition ratio on properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films fabricated by co-evaporation, *Thin Solid Films.* 518 (2010) S29–S33.
- [41] A. Nagaoka, K. Yoshino, H. Taniguchi, T. Taniyama, K. Kakimoto, H. Miyake, Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals, *Phys. Status Solidi A.* 210 (2013) 1328–1331.
- [42] A. Nagaoka, K. Yoshino, H. Taniguchi, T. Taniyama, H. Miyake, Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals from Sn solutions, *J. Cryst. Growth.* 341 (2012) 38–41.
- [43] B. Long, S. Cheng, Y. Lai, H. Zhou, J. Yu, Q. Zheng, Effects of sulfurization temperature on phases and opto-electrical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films prepared by sol–gel deposition, *Thin Solid Films.* 573 (2014) 117–121.
- [44] T. Tanaka, T. Nagatomo, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, A. Wakahara, A. Yoshida, H. Ogawa, Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by hybrid sputtering, *J. Phys. Chem. Solids.* 66 (2005) 1978–1981.
- [45] A. Nagaoka, K. Yoshino, H. Taniguchi, T. Taniyama, H. Miyake, Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ single crystals from Sn solutions, *J. Cryst. Growth.* 354 (2012) 147–151.
- [46] M.A. Olgar, Y. Atasoy, B.M. Başol, M. Tomakin, G. Aygun, L. Ozyuzer, E. Bacaksız, Influence of copper composition and reaction temperature on the properties of CZTSe thin films, *J. Alloys Compd.* 682 (2016) 610–617.
- [47] S. Paul, I. Gulyas, I.L. Repins, S. Mou, J.V. Li, Carrier transport properties in a thin-film $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cell, *Thin Solid Films.* 675 (2019) 103–108.
- [48] A. Nagaoka, K. Yoshino, Growth of CZTS Single Crystals, in: K. Ito (Ed.), *Copp. Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Sol. Cells*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 2015: pp. 133–148.
- [49] K.G. Lisunov, M. Guk, A. Nateprov, S. Levchenko, V. Tezlevan, E. Arushanov, Features of the acceptor band and properties of localized carriers from studies of the variable-

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

- range hopping conduction in single crystals of p- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 112 (2013) 127–133.
- [50] E.F. Schubert, Physical Foundations of Solid-State Devices, Rensselaer Polytechnic Institute Troy, New York, 2006.
- [51] E. Conwell, V.F. Weisskopf, Theory of Impurity Scattering in Semiconductors, Phys. Rev. 77 (1950) 388–390.
- [52] D. Chattopadhyay, H.J. Queisser, Electron scattering by ionized impurities in semiconductors, Rev. Mod. Phys. 53 (1981) 745–768.
- [53] M. Kumar, A. Dubey, N. Adhikari, S. Venkatesan, Q. Qiao, Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS–Se solar cells, Energy Environ. Sci. 8 (2015) 3134–3159.
- [54] D. Han, Y.Y. Sun, J. Bang, Y.Y. Zhang, H.-B. Sun, X.-B. Li, S.B. Zhang, Deep electron traps and origin of p -type conductivity in the earth-abundant solar-cell material $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Phys. Rev. B. 87 (2013) 155206.
- [55] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 49 (1997) 407–414.
- [56] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, S. Miyajima, Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 65 (2001) 141–148.
- [57] H. Katagiri, K. Jimbo, K. Moriya, K. Tsuchida, Solar cell without environmental pollution by using CZTS thin film, in: 3rd World Conf. Photovolt. Energy Convers., 2003: pp. 2874-2879 Vol.3.
- [58] H. Katagiri, K. Jimbo, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi, Development of CZTS-based thin film solar cells, Thin Solid Films. 517 (2009) 2455–2460.
- [59] T. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich, H.W. Schock, Heterojunctions based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films, in: 14th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. PVSEC, 1997.
- [60] G. Zoppi, I. Forbes, R.W. Miles, P.J. Dale, J.J. Scragg, L.M. Peter, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells produced by selenisation of magnetron sputtered precursors, Prog. Photovolt. Res. Appl. 17 (2009) 315–319.

Etat de l'art sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

- [61] G. Brammertz, M. Buffière, S. Oueslati, H. ElAnzeery, K. Ben Messaoud, S. Sahayaraj, C. Köble, M. Meuris, J. Poortmans, Characterization of defects in 9.7% efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -CdS-ZnO solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 163904.
- [62] S. Oueslati, G. Brammertz, M. Buffière, H. ElAnzeery, O. Touayar, C. Köble, J. Bekaert, M. Meuris, J. Poortmans, Physical and electrical characterization of high-performance $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ based thin film solar cells, *Thin Solid Films*. 582 (2015) 224–228.
- [63] H. Hiroi, N. Sakai, T. Kato, H. Sugimoto, High voltage $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ submodules by hybrid buffer layer, in: 2013 IEEE 39th Photovolt. Spec. Conf. PVSC, IEEE, Tampa, FL, USA, 2013: pp. 0863–0866.
- [64] D.B. Mitzi, T.K. Todorov, O. Gunawan, M. Yuan, Q. Cao, W. Liu, K.B. Reuter, M. Kuwahara, K. Misumi, A.J. Kellock, S.J. Chey, T.G. de Monsabert, A. Prabhakar, V. Deline, K.E. Fogel, Towards marketable efficiency solution-processed kesterite and chalcopyrite photovoltaic devices, in: 2010 35th IEEE Photovolt. Spec. Conf., IEEE, Honolulu, HI, USA, 2010: pp. 000640–000645.
- [65] D.A.R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, D.B. Mitzi, Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$ solar cell: Characteristics of a 10.1% efficient kesterite solar cell, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 20 (2012) 6–11.
- [66] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi, Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1301465..

CHAPITRE II

*Méthodes de croissance
cristalline et techniques
de caractérisation*

Méthodes de croissance cristalline et techniques de caractérisation

II.1 Introduction

Bien que les composés CZTS/Se sont connus depuis plus d'une quarantaine d'années, ils n'ont connu d'études sérieuses que depuis une décennie. Leurs propriétés intéressantes ont suscité un engouement grandissant des chercheurs et les résultats ne se sont pas fait attendre. Des rendements de 9.2 % [1], 10.4 % [2] et 12.6 % [3], ont été ainsi atteints par des cellules photovoltaïques à base de CZTS, CZTSe et de chalcogénure mixte CZTSSe, respectivement. De telles performances ont mis ces composés à la première place des matériaux photovoltaïques du futur. Cependant, ces composés demeurent méconnus, notamment du point de vue des différentes propriétés des cristaux massifs, de l'influence de la cristallinité sur ses performances photovoltaïques et surtout l'influence du soufre et/ou de sélénium, qui sont volatiles, sur la formation de la phase finale des composés. Le développement de cette nouvelle famille de matériaux nécessite la compréhension des mécanismes de formation d'une phase cristalline dépourvue des phases secondaires qui entravent l'amélioration du rendement. Cela se fait préalablement par la maîtrise des conditions optimales de la croissance des composés et une meilleure compréhension des propriétés fondamentales des matériaux eux-mêmes. L'étude des cristaux massifs s'avère, donc, une étape indispensable afin d'obtenir des connaissances plus précises et plus fiables sur leurs propriétés.

Dans ce présent chapitre, nous décrivons les principales techniques expérimentales de croissance cristalline des composés CZTS/Se en massif. Nous décrivons plus particulièrement les méthodes de croissance faisant appel à une transformation liquide-solide. Dans la deuxième partie nous présentons les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail pour étudier les propriétés physico-chimiques des cristaux élaborés.

II.2 Croissance cristalline

L'intérêt croissant des cristaux pour la recherche a fait apparaître de nombreux procédés d'élaboration, plus ou moins faciles à mettre en œuvre, pour faire croître les cristaux massifs que la nature elle-même n'a pas su créer. Elles peuvent, cependant, être regroupées en trois grandes familles, selon le type d'équilibre mis en jeu entre une phase fluide (liquide ou gaz) et une phase solide, susceptible d'être le siège de réactions physiques ou chimiques:

- Les méthodes de croissance à partir de la phase liquide (solidification);
- La croissance cristalline en phase solide;
- La croissance cristalline à partir de la phase vapeur.

Méthodes de croissance cristalline et techniques de caractérisation

Néanmoins, les composés $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ et en particulier les composés quaternaires CZTS/Se sont très difficiles à élaborer, car ils présentent une région étroite de stabilité dans le diagramme de phase ternaire $\text{Cu}_2\text{S(Se)-ZnS(Se)-SnS(Se)}_2$ [4,5]. Les chercheurs ont prédit donc qu'une technique de croissance en phase liquide est l'approche la plus appropriée pour la croissance de ces cristaux en massif [6,7].

Bien que plusieurs techniques d'élaboration des lingots, qu'elles soient des techniques de croissance à partir d'un bain fondu ou des techniques qui utilisent une croissance en solution, ont été utilisées dans la réalisation des semiconducteurs monocristallins ou polycristallins, deux méthodes de croissance sont utilisées principalement pour produire les cristaux de CZTS/Se, dans chacune la force motrice de cristallisation est générée par un abaissement de température. Dans ce qui suit, nous décrirons les principes de ces méthodes.

II.2.1 Méthode de Bridgman et ses variantes

C'est l'une des premières techniques mises en place pour la conception des lingots. Le premier four de Bridgman développé par Percy Williams Bridgman ne disposait que d'une seule zone. Cette conception a été améliorée par Stockbarger en ajoutant une deuxième zone maintenue à une température basse que celle de la première zone dans le but de réduire les fissures observées sur les cristaux élaborés. Toutes les méthodes de croissance de type Bridgman font appel au refroidissement progressif de la phase liquide (bain fondu) en dessous de son point de fusion, contenu dans une ampoule, à partir de l'une de ses extrémités, jusqu'à solidification totale. Le refroidissement peut s'accomplir de différentes façons donnant lieu à diverses méthodes comportant de nombreux variant liés à la disposition (horizontale ou verticale) de l'appareillage et donc un mouvement d'interface solide-liquide différent, ou liés à l'état initial de la charge (charge fondue totalement ou partiellement à un instant donné). Ces diverses méthodes font appel à des moyens de chauffages de type résistif ou inductif (chauffage par induction). En outre, les dispositifs à haute fréquence peuvent être constitués d'un inducteur unique, de deux inducteurs ou d'un inducteur dont l'écartement des spires est variable permettant d'établir la zone gradient convenable pour le matériau envisagé.

II.2.1.1 Méthode de Bridgman verticale

La méthode Bridgman verticale (BT) est basée sur le principe de la solidification dirigée d'un mélange dans un four vertical en le transférant d'une zone chaude à une zone froide le long de la longueur du four. Les zones chaudes et froides dans le four sont utilisées pour

Méthodes de croissance cristalline et techniques de caractérisation

développer un gradient de température à l'intérieur du four, qui est essentiel pour la croissance contrôlée d'un lingot à partir d'un matériau précurseur fondu. Le matériau à cristalliser est placé dans une ampoule en quartz scellée que l'on place dans la zone chaude du four à une température supérieure à la température de fusion (T_f). L'ampoule est alors translatée lentement au moyen d'une tige-support dans une zone froide où le cristal se solidifie. Il est à noter que la cristallisation peut être effectuée en présence ou pas d'un germe dont le rôle est d'enclencher la cristallisation.

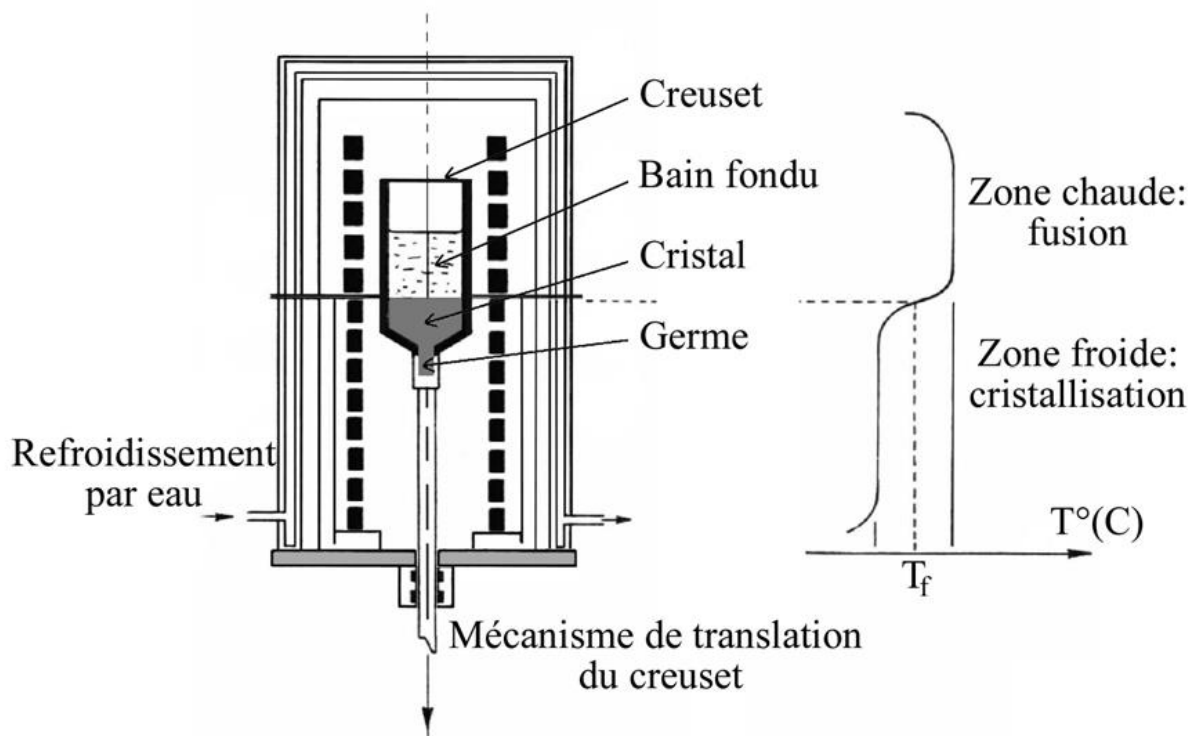


Figure II.1: Principe de la méthode de Bridgman Verticale.

Peksu *et al.* [8] ont pu élaborer un lingot de CZTS de 2.3 cm de longueur et 1.7 cm de diamètre par la méthode de Bridgman verticale où la cristallisation a été effectuée en deux étapes distinctes. Selon cette étude, le matériau élaboré correspondant à une stoechiométrie "riche en cuivre, pauvre en zinc" a montré des paramètres électriques similaires aux composées "pauvre en cuivre, riche en zinc".

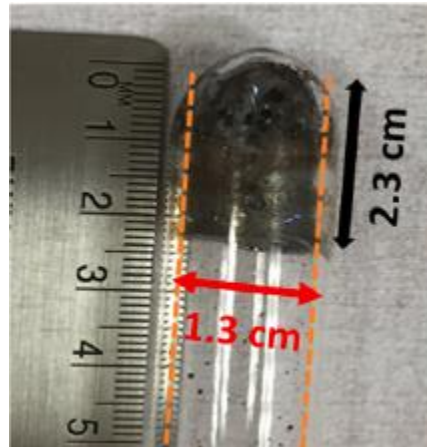


Figure II.2: Lingot de CZTS obtenu par la méthode de Bridgman verticale [8].

II.2.1.2 Méthode Vertical Gradient Freeze, VGF

Dérivée de la méthode de Bridgman, la technique (VGF) implique le refroidissement progressif de l'extrémité inférieure d'un bain fondu vers le haut. Ce processus de refroidissement peut être contrôlé en déplaçant le four au-delà du bain fondu ou, de préférence, en déplaçant le gradient de température dans un four avec plusieurs zones contrôlées indépendamment. De faibles gradients de température sont normalement obtenus, ce qui conduit à des densités de dislocation réduites, et le cristal est de forme et taille définies. Cette méthode présente plusieurs avantages dont le principal est le contrôle du gradient de température indépendamment de la vitesse de solidification. Dans les travaux rapportés par l'équipe de S. Das *et al.* [6, 7, 9], les composés CZTSe, CZTS et CZTSSe polycristallins ont été élaborés au moyen de la technique VGF utilisant un refroidissement directionnel pendant la croissance des cristaux. Les valeurs des gradients de températures imposés sont effectivement faibles de l'ordre de ~ 2.9 °C/cm [9]. Les lingots de CZTSe, CZTS et CZTSSe obtenus sont de 3.2 cm, 3.4 cm et 5 cm de longueur, respectivement.

Méthodes de croissance cristalline et techniques de caractérisation

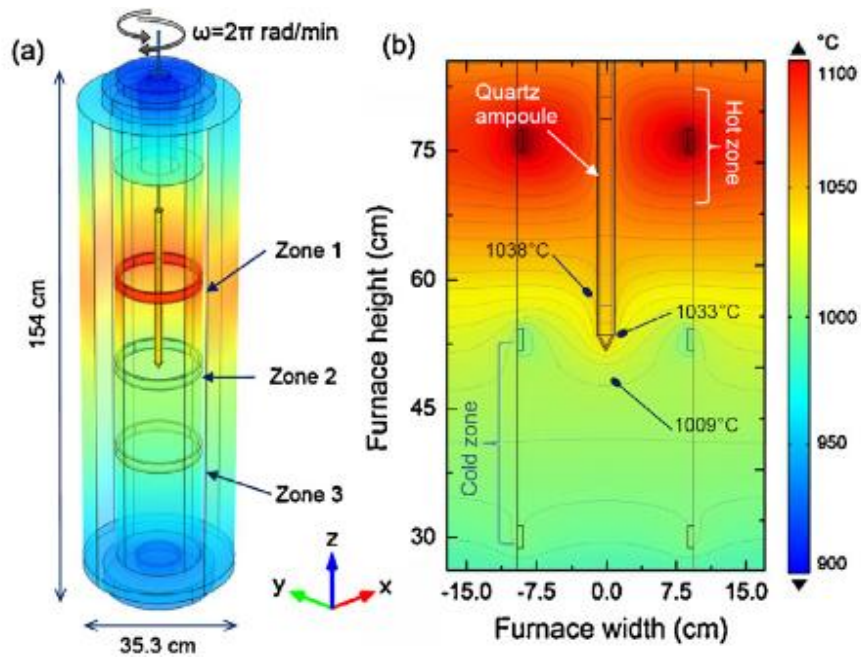


Figure II.3: (a) Représentation schématique du four de croissance (VGF) à deux zones (zone chaude : zone 1, zone froide : zone 2+zone 3), (b) Vue en coupe transversale du four montrant le gradient thermique détaillé entre les deux zones et les températures sondées près de l'extrémité de l'ampoule [8].

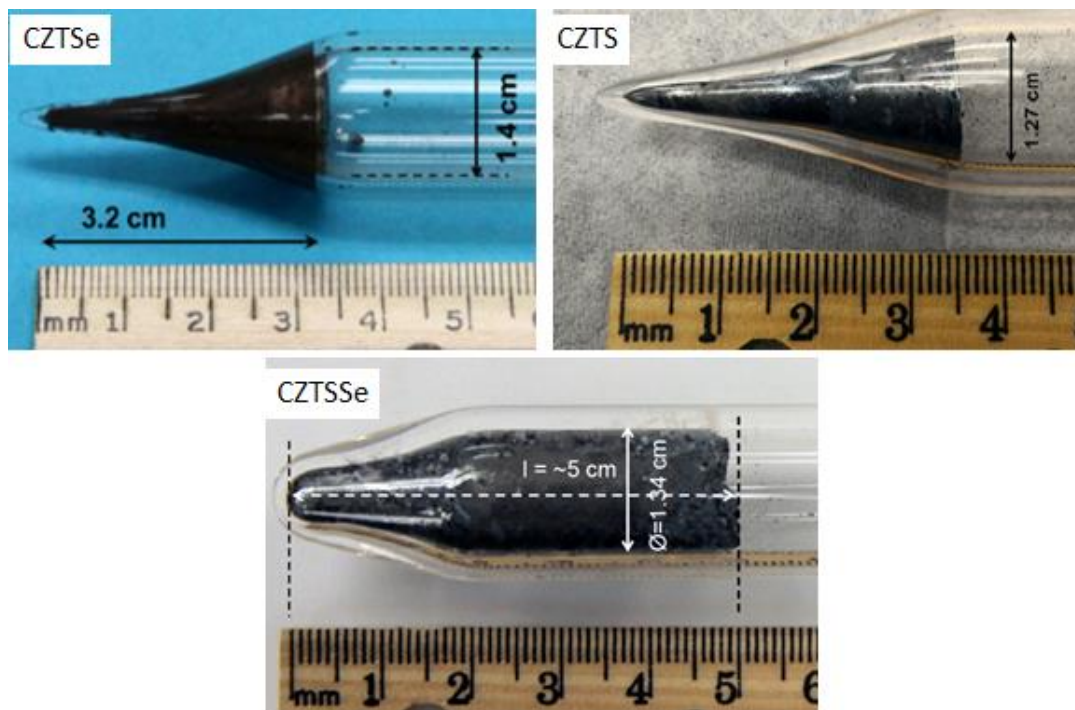


Figure II.4: Lingots de CZTSe, CZTS et CZTSSe obtenus par la méthode VGF.

II.2.2 Méthode THM (Traveling Heater Method)

Cette technique a été largement utilisée pour la croissance des alliages II-VI, III-V, I-III-VI₂ [10–12]. Elle a pour objectif de faire passer à l'état monocristallin un matériau polycristallin à l'aide d'un solvant bien choisi. Pour ce faire, une zone liquide du solvant est faite migrer à travers un matériau source solide homogène (un lingot polycristallin préalablement synthétisé) par un mouvement lent de l'ampoule par rapport à l'élément chauffant comme, également, montré sur la figure (II.5). Le transport de la matière se fait par convection et diffusion à travers la zone de solvant sous l'influence du gradient de température résultant du mouvement. La question clé ici est d'obtenir le profil thermique approprié pour la croissance du matériau désiré.

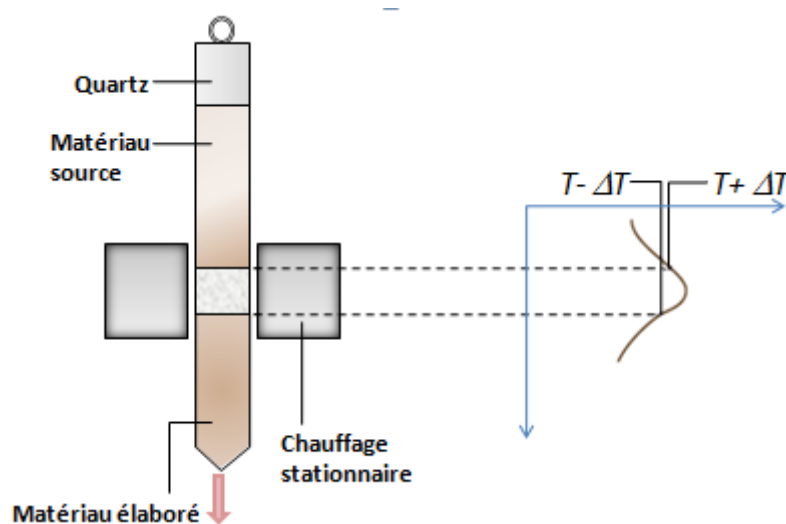


Figure II.5: Principe de la méthode THM [10].

A. Nagaoka et son équipe ont également élaboré des lingots de CZTS, CZTSe et de CZTSSe au moyen d'un four THM multizones illustré sur la figure (II.6) [13–15]. L'élément préchauffant, servant à maintenir la température de la partie supérieure de l'ampoule à des dizaines de degrés plus bas que celle de la zone chaude, a pour objectif d'empêcher le dépôt des espèces gazeuses provenant des éléments volatiles sur la paroi interne de l'ampoule. Ces espèces sont susceptibles de s'évaporer du lingot polycristallin ou de la solution et de se déposer sur les points froids de la paroi de l'ampoule. Pour la croissance, une ampoule de quartz revêtue de carbone de 10 mm de diamètre a été utilisée. Le revêtement de carbone sert

Méthodes de croissance cristalline et techniques de caractérisation

à prévenir la contamination de l'ampoule de quartz et l'adhésion du cristal élaboré à l'ampoule de quartz.

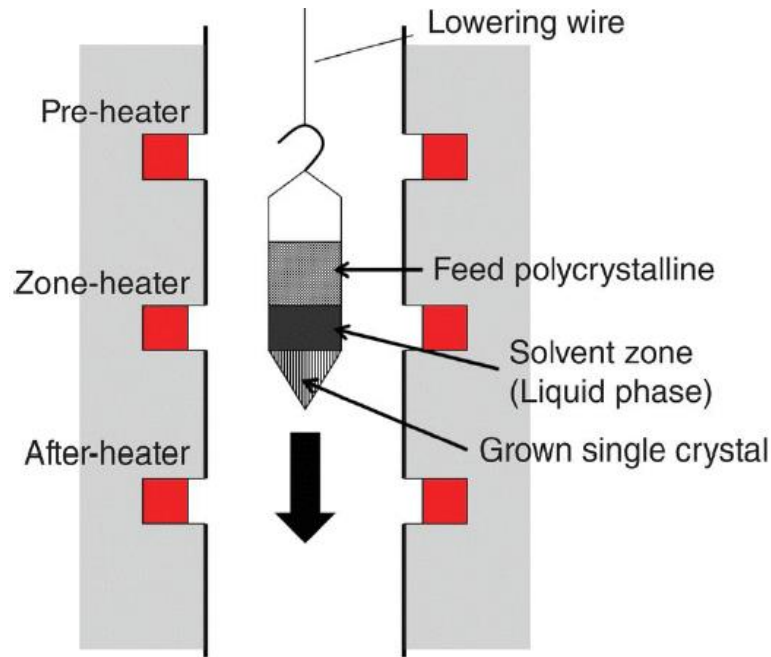
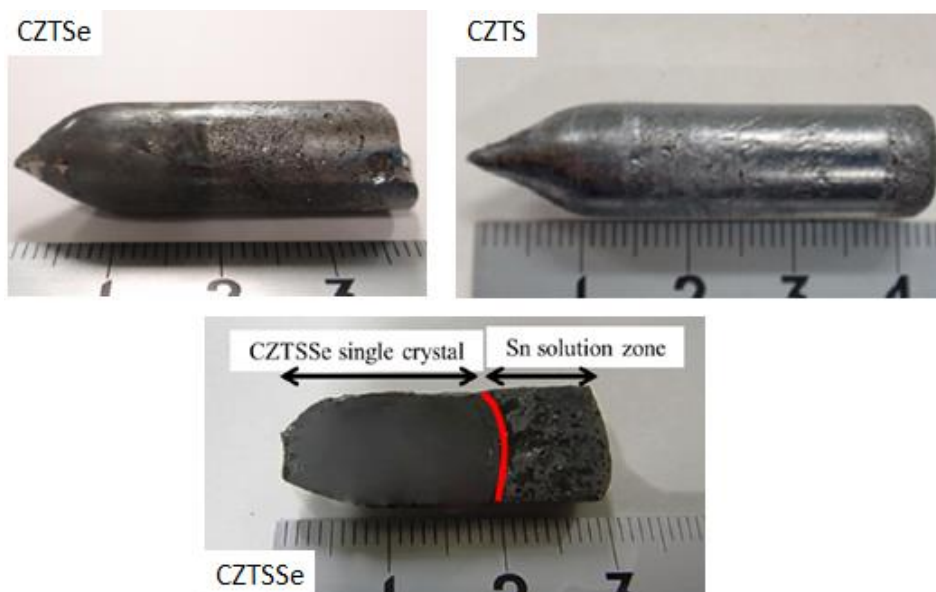


Figure II.6: Représentation schématique du four THM [13].

L'ampoule chargée d'un lingot polycristallin de 10-15 g comme matériau source, et du Sn comme solvant est scellée après évacuation à une pression de 10^{-6} Torr, ensuite elle est placée dans le four THM. Le profil thermique convenable pour chaque matériau est alors réglé, et le gradient de température au point de croissance était d'environ quelques dizaines de degrés par centimètre. La croissance est effectuée en abaissant l'ampoule à une vitesse de 4-5 mm/jour.



Méthodes de croissance cristalline et techniques de caractérisation

Figure II.7: Lingots de CZTSe, CZTS et CZTSSe obtenus par la méthode THM.

II.3 Refroidissement lent programmé d'un bain fondu

L'objectif visé au cours de notre travail est l'étude du comportement des composés CZTS/Se du point de vue matériaux. Pour ce faire, nous avons procédé à l'élaboration de ces composés par une technique fiable et facile à mettre en œuvre.

II.3.1 Choix de la méthode

Malgré les avantages intéressants que présentent les méthodes de croissance cités auparavant, elles demeurent énergivores et coûteuses au niveau des équipements utilisés, du choix du solvant et de l'influence de l'interface solide/liquide sur le gradient de température et qui pourra, par conséquent, créer des perturbations dans la répartition des concentrations. L'ensemble de ces contraintes a motivé notre choix portant sur le refroidissement lent programmé d'un bain fondu pour l'élaboration des cristaux massifs de CZTS et CZTSe. L'intérêt porté à cette méthode est justifié principalement par la simplicité de sa mise en œuvre grâce à l'utilisation d'équipement peu onéreux et sa fiabilité à élaborer des lingots de composés hautement purs, stœchiométriques et bien cristallisés [16–18].

II.3.2 Principe de la méthode

La croissance par refroidissement lent et programmé d'un bain fondu est le procédé le plus classique utilisé en industrie. C'est une méthode sèche dont le principe consiste à porter un mélange, stœchiométrique de précurseurs (poudres ou granulés) du matériau à élaborer, scellé sous vide secondaire, dans une ampoule à une température proche de la fusion ou même à la fusion pendant des durées relativement longues pour permettre l'inter-diffusion atomique et l'obtention d'un composé homogène. Le choix du profil thermique de synthèse se fait sur la base des mécanismes de formation et des propriétés individuelles des précurseurs de départ en température élevée. Ainsi, le nombre de rampes, les vitesses de montées et le temps des paliers varient considérablement en fonction de la nature du matériau.

La croissance par refroidissement lent est un procédé spécifique à chaque cas selon les particularités des ingrédients mis en jeu et le composé final voulu. Cependant, certains paramètres sont très importants à prendre en considération dans chaque cas :

Méthodes de croissance cristalline et techniques de caractérisation

- ◆ L'ampoule: Elle ne doit pas être un facteur de contamination, elle est choisie souvent à haute température de fusion ou revêtue. Dans le cas des éléments à bas point de fusion (volatile), l'ampoule pourra également exploser aux hautes températures face à la pression de vapeur saturante, d'où la nécessité d'utilisation des ampoules de dimensions appropriées pouvant résister à de telles pressions.
- ◆ Le traitement thermique: C'est une feuille de route qui doit tenir compte des comportements individuels de tous les ingrédients au cours du processus de synthèse et de leurs affinités mutuelles.
- ◆ Le four de synthèse: Il peut être vertical, horizontal ou à moufle et à zone de chauffage unique ou multiple.

Dans un four tubulaire porté à un angle de 10° , les composés dans la cadre de cette thèse ont été synthétisés à partir des éléments Cu, Zn, Sn S ou Se dans des ampoules de quartz scellées après qu'un vide poussé ait été établi. Certaines précautions ont été prises en considération, notamment quant au choix du profil de traitement thermique pour éviter l'explosion des ampoules sous l'effet de la pression du soufre ou du sélénium.



Figure II.8: Image du four tubulaire CARBOLITE utilisé pour l'élaboration des cristaux CZTS et CZTSe.

Le four est constitué d'un tube chauffant en carbure de silicium (SiC) de 85 cm dans lequel est enchâssé un tube en céramique de 90 cm. Le tube en SiC est isolé par un corps métallique d'une faible densité thermique pour assurer une excellente uniformité thermique.

Méthodes de croissance cristalline et techniques de caractérisation

La température du four est réglée par un régulateur PID (Proportional Integral Differential) qui est commandé à son tour par un programmeur qui commande ce régulateur en contrôlant la température au centre du four à l'aide d'un thermocouple platine-platine rhodié. La somme de la tension délivrée par le programmeur et de celle donnée par le thermocouple est maintenue constante à chaque instant par l'action du régulateur. La température demandée est affichée sur un écran (LED) après avoir été atteinte. Un thyristor est également présent pour fournir au four la puissance nécessaire au chauffage. La température est suivie par un enregistreur, qui donne la tension du thermocouple en fonction du temps.



Figure II.9: Image du programmeur associé au four tubulaire de croissance.

II.4 Techniques de caractérisation

Les propriétés physico-chimiques d'un matériau dépendent non seulement de sa composition chimique mais aussi, et en grande partie, de ses caractéristiques structurales et électriques. Donc, pour une utilisation pratique éventuelle d'un matériau nouvellement fabriqué, il est nécessaire de bien déterminer tous ces paramètres.

Dans cette section, nous allons présenter l'ensemble des techniques de caractérisation des cristaux élaborés utilisées au cours de notre travail.

II.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie des rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation non destructive, permettant l'identification de la structure cristallographique et l'analyse de la cristallinité de différents types de matériaux (couche mince, poudre, etc.). Elle permet également de déterminer les dimensions de la maille élémentaire des cristaux, d'estimer la

Méthodes de croissance cristalline et techniques de caractérisation

taille des cristallites, de déterminer les états de contraintes et de détecter d'éventuelles phases secondaires. Son principe est basé sur l'interférence constructive entre un faisceau monochromatique de rayon X de longueur d'onde (λ) et le matériau étudié. Les atomes d'un matériau cristallin sont arrangés périodiquement dans des familles de plans réticulaires qu'on peut identifier par leurs indices de Miller (hkl). Chaque ensemble de plans est caractérisé par une distance d_{hkl} entre les plans appelée distance interréticulaire. Quand on irradie un échantillon sous un certain angle par rapport à sa surface par un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ (de l'ordre d'angström), la radiation incidente excite les atomes de l'échantillon qui passent à des niveaux d'énergie supérieurs et relaxent en émettant des radiations sous forme d'ondes sphériques. Les rayonnements émis par les plans réticulaires d'atomes et qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté, ceci est le cas de l'interférence constructive et arrive lorsque la condition de Bragg est vérifiée (figure II.10), à savoir :

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

Où :

d_{hkl} : la distance interréticulaire entre les plans atomiques de la même famille (hkl);

θ : l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon;

n : l'ordre de diffraction;

λ : la longueur d'onde des rayons X incidents.

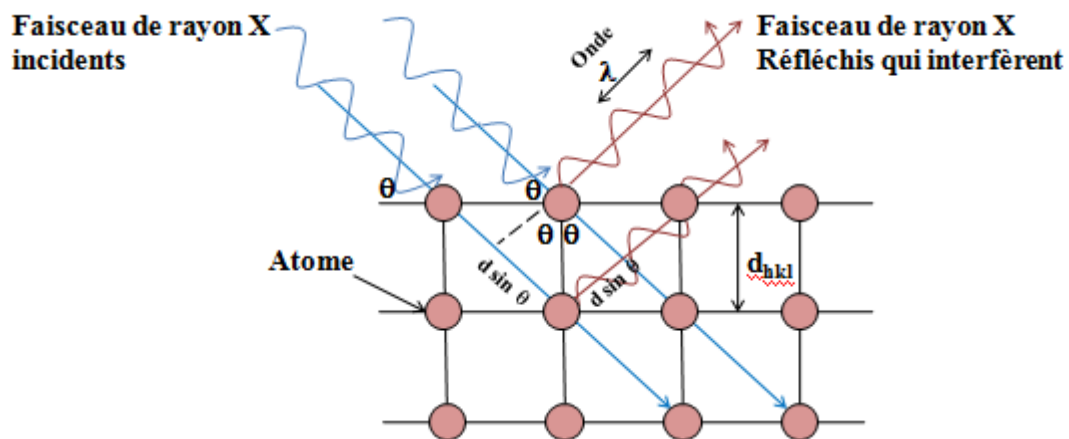


Figure II.10: Géométrie de la diffraction des rayons X.

Les rayons X diffractés sont alors détectés, traités et mesurés par un compteur disposé symétriquement à la source des rayons X. La direction d'une diffraction possible dépend

Méthodes de croissance cristalline et techniques de caractérisation

seulement de la taille et de la forme de la maille élémentaire, alors que son intensité dépend plutôt de la nature et de l'arrangement des atomes dans la structure cristalline.

Dans notre travail, les mesures DRX ont été effectuées sur un diffractomètre Bruker-AXS type D8 adapté aux poudres qui est disponible à l'unité de recherche matériaux émergents (URME) de l'université de Sétif-1. Ce diffractomètre est équipé d'une source de radiation issue d'un tube céramique à anticathode de cuivre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) alimenté d'une tension d'accélération de 30 kV et un courant de 35 mA, d'un détecteur PSD (Position Sensitive Detector) et d'un goniomètre à géométrie Bragg-Brentano. Le diffractomètre fonctionne dans la configuration (θ - 2θ) dans laquelle le tube et le détecteur se déplacent de manière symétrique d'un angle θ (l'échantillon reste fixe et horizontal).

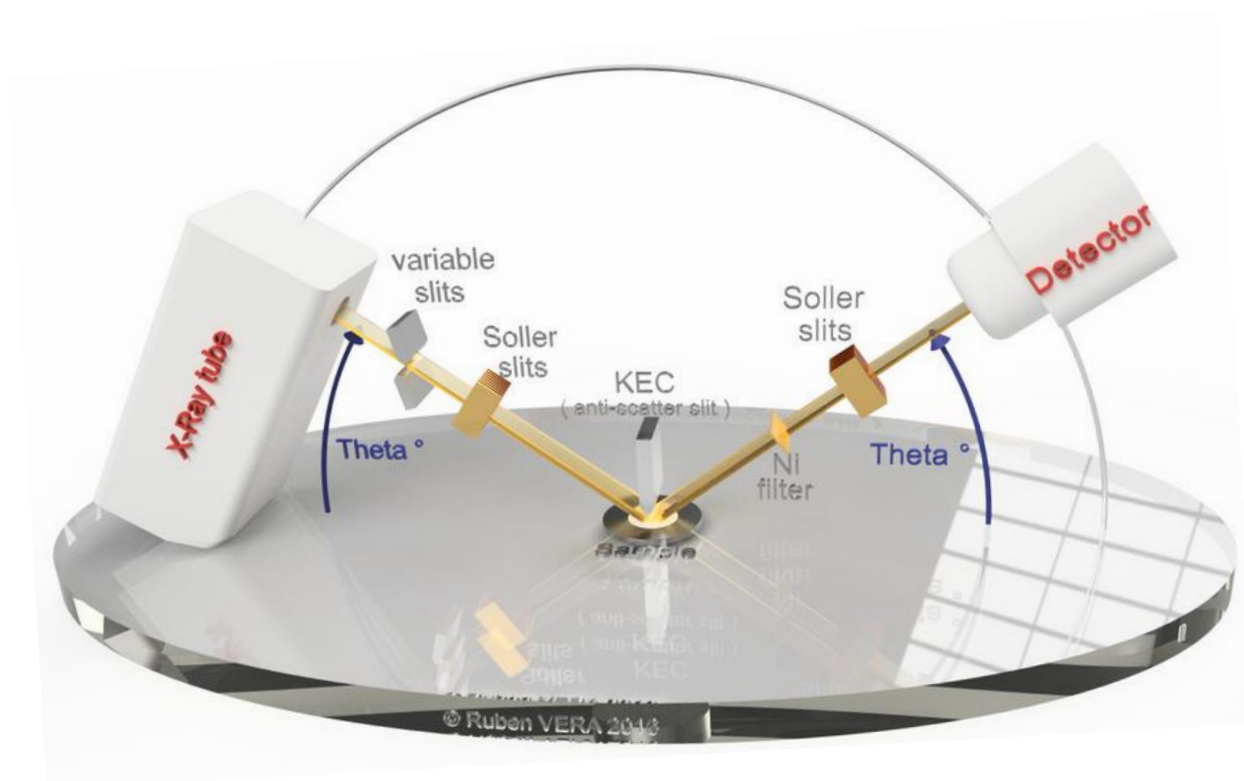


Figure II.11: Principe d'installation d'un diffractomètre Bruker D8.

On fait un balayage par pas de 0.02° sur un large intervalle d'angles (de 20° à 80°) et on collecte les rayons diffractés. A chaque fois qu'un angle vérifie la loi de Bragg, le compteur enregistre une augmentation de l'intensité réfléchie. A la fin de la collecte, un spectre de diffraction (diffractogramme) est obtenu sur lequel figurent des pics caractéristiques de la structure étudiée. Il est comparé à des spectres de phases connues de composés de référence dans la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard). L'analyse des spectres de diffraction est effectuée par l'intermédiaire du logiciel High Score Plus.



Figure II.12: Diffractomètre Bruker-AXS type D8 de l'URME.

II.4.2 Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour “Scanning Electron Microscopy” en anglais) est une technique d'imagerie permettant d'analyser la surface et d'obtenir des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un matériau solide avec une précision allant du nanomètre au micromètre en se basant sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon. Son principe consiste à balayer la surface, sous un vide secondaire, par un faisceau d'électrons primaires. Pour ce faire, un canon utilisé comme source d'électrons, émet des électrons qui seront ensuite accélérés et focalisés sur l'échantillon grâce à un système de lentilles électromagnétiques et de bobines (figure II.13). Ces électrons interagissent avec l'échantillon en émettant divers types d'électrons :

- Electrons secondaires: dus aux collisions du faisceau avec la couche électronique des atomes de l'échantillon. L'électron incident ionise l'atome en éjectant par choc un électron de la bande de conduction nommé électron secondaire. Ils sont donc d'énergie assez faible (environ 50 eV). Ils permettent donc principalement une vue topographique de l'échantillon. Ces électrons secondaires sont observés en mode dit SE2.

Méthodes de croissance cristalline et techniques de caractérisation

- Electrons rétrodiffusés : ils sont dus à une diffusion vers l'arrière de l'électron incident lorsqu'il passe près du noyau atomique alors qu'il n'a eu que peu de collisions avec l'atome (interaction de charge). C'est donc une interaction quasiment élastique qui fournit des électrons d'assez haute énergie, allant jusqu'à 30 keV. Ils peuvent donc provenir d'une plus grande profondeur dans l'échantillon, entraînant une diminution de la résolution. En revanche ces électrons sont beaucoup plus sensibles au numéro atomique de l'atome, permettant de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon ainsi qu'une analyse qualitative de celui-ci. Ils sont observés en mode dit ESB (Back_Scattering Electrons).
- électrons Auger résultant d'une excitation d'un niveau atomique suivie d'une désexcitation non radiative mais électronique. Leur énergie est faible et ils sont rapidement absorbés.
- Il existe également une émission photonique X lorsque les électrons primaires, de haute énergie (15 à 20 kV) peuvent ioniser des atomes en éjectant un électron des couches inférieures. Ces rayons X permettent de caractériser la nature chimique des atomes.

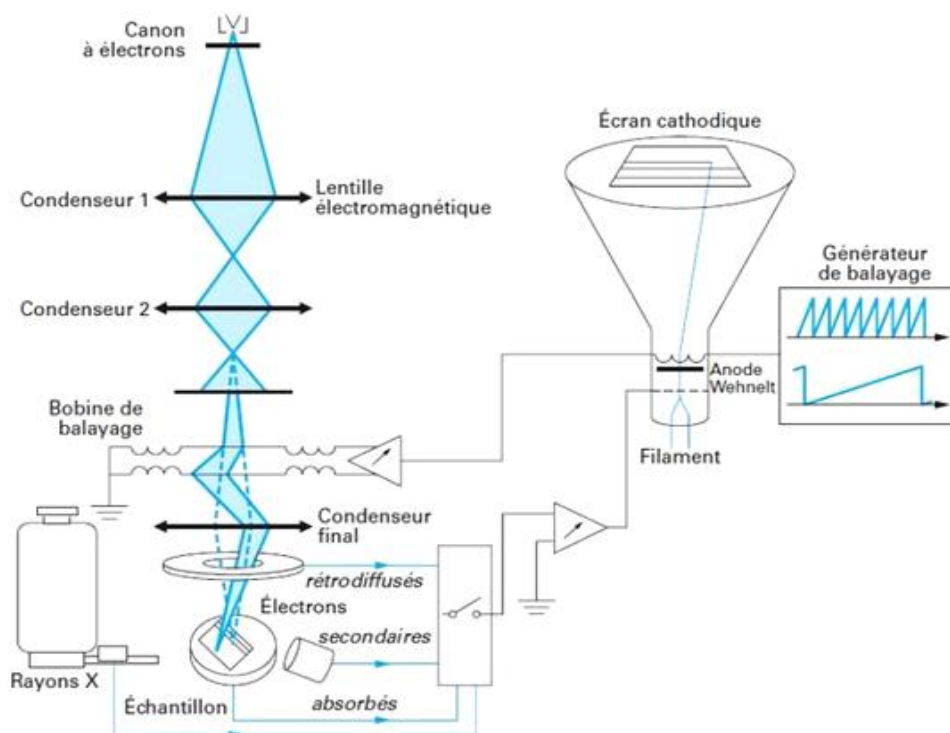


Figure II.13: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

En revanche, si l'échantillon étudié n'est pas suffisamment conducteur ou isolant, des effets de charge apparaissent en raison des électrons primaires restants, ce qui pourra réduire

Méthodes de croissance cristalline et techniques de caractérisation

la qualité de l'image observée. Pour relever ce défi, les échantillons étudiés doivent être collés sur le port métallique du microscope avec un scotch en carbone conducteur pour que ce nuage électronique soit évacué vers la masse.

II.4.3 Spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (ou EDS, abréviation de l'anglais «Energy Dispersive X-ray Spectroscopy») couplé au MEB est un outil analytique permettant l'analyse élémentaire des matériaux solides. Elle consiste à analyser les photons X réémis par la désexcitation des atomes constitutifs de l'échantillon placé sous le faisceau d'électrons du MEB. Comme il a été expliqué dans le paragraphe précédent, le faisceau incident d'électrons crée des électrons secondaires par collisions. Lorsque l'électron secondaire est éjecté de l'atome, un électron d'une couche supérieure vient prendre sa place. Cette transition électronique est effectuée en émettant un photon X d'énergie égale à la différence d'énergie des deux couches. Le rayonnement émis est, donc, retranscrit sous forme de spectre, où apparaissent des pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. L'identification de ces éléments s'effectue, alors, à partir des raies d'émissions des séries K, L et M dont les intensités respectives sont tabulées en fonction de l'énergie de bombardement employé. Un logiciel permet de traiter le spectre obtenu et de déterminer les proportions massiques et atomiques des éléments chimiques présents dans le matériau étudié.

Les mesures de spectrométrie à dispersion d'énergie présentées dans cette thèse ont été effectuées à l'INSA de Toulouse sur une spectroscopie couplée au MEB de type Jeol –JSM-6400 alimenté d'une tension accélératrice de 20 kV (figure II.14).



Figure II.14 : Microscope Jeol-JSM 6400 de l'INSA de Toulouse.

II.4.4 Effet Hall

Le potentiel d'un matériau fabriqué dépend, en une grande partie, de ses propriétés électriques. Ces dernières sont caractérisées par les grandeurs physiques suivantes: la densité de porteurs de charge (n ou p), la résistivité ρ ($1/\sigma$) et la mobilité des charges μ . La détermination de ces grandeurs s'avère donc d'un grand intérêt dans l'objectif de comprendre le comportement physique du matériau étudié. La densité de porteurs de charge d'un semiconducteur peut être mesurée par la technique à effet Hall, qui, à son tour, peut être facilement couplée à la mesure de la résistivité par la méthode de Van der Pauw. L'acquisition de ces deux paramètres permet alors d'avoir la mobilité des porteurs de charges.

Cette section comprendra une présentation du principe de mesure par effet hall suivant la méthode de Van der Pauw. Suivie par une description des conditions et mode opératoire de la mesure effectuée au cours de ce travail.

II.4.4.1 Principe physique de l'effet Hall

Le principe de l'effet Hall repose sur l'apparition d'une tension transversale dans un échantillon parcouru par un courant I et baigné dans un champ magnétique $\vec{B}$ qui est perpendiculaire au courant circulé [19]. Le principe de l'effet Hall est représenté sur la figure (II.15), où on considère une plaquette semiconductrice de type p d'une épaisseur d parcourue par un courant I . Si un champ magnétique $\vec{B}$ est appliqué perpendiculairement à la direction du courant, les porteurs de charges qui se déplacent d'une vitesse $\vec{v}$ vont être soumis à la force de Lorentz donnée par :

$$\vec{F} = q(\vec{v} \wedge \vec{B}) \quad (\text{II. 2})$$

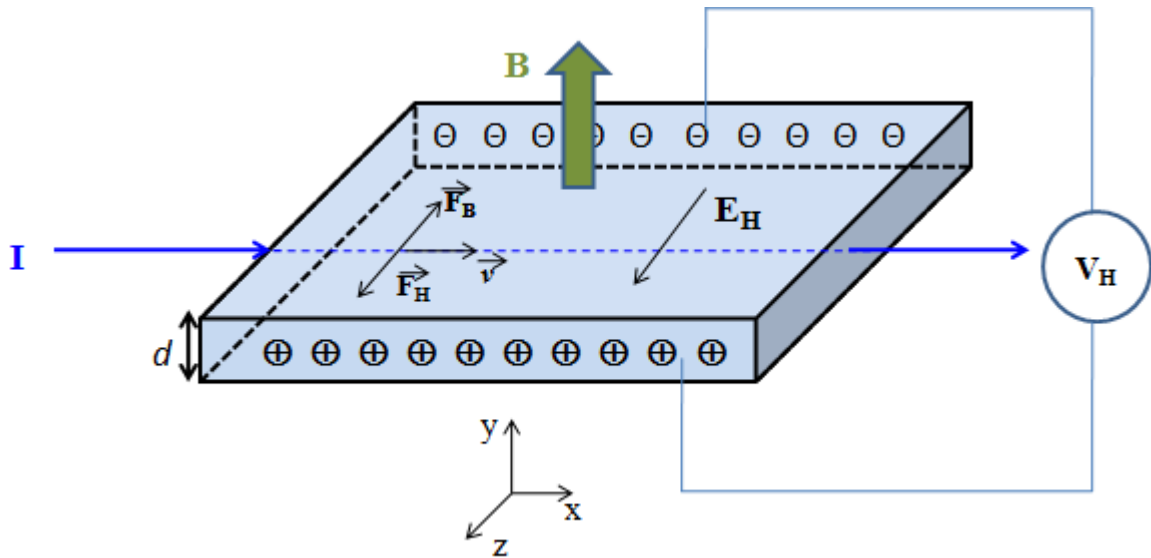
La trajectoire des porteurs est donc modifiée et une accumulation de charge a eu lieu: une face de l'échantillon subit un excès de charge positive tandis que l'autre face subit un excès de charge négative. Cette séparation spatiale des charges engendre l'apparition d'un champ électrique $\vec{E}_H$ perpendiculaire au champ magnétique, ce qui induit une force de sens opposé à celle de Lorentz, donnée par :

$$\vec{F}_H = q\vec{E}_H \quad (\text{II. 3})$$

Méthodes de croissance cristalline et techniques de caractérisation

Une fois que l'équilibre est atteint ($E_H = v \cdot B$), une différence de potentiel, dite tension de Hall, entre les deux faces de la plaque apparaît. Elle est donnée par :

$$V_H = \frac{I \cdot B}{d \cdot q \cdot p} \quad (II.4)$$



Où : p est la densité des trous.

Figure II.15: Représentation de l'effet Hall.

La mesure la tension de Hall permet, à la fois, de distinguer le type de conductivité du semiconducteur étudié et de mesurer la densité des porteurs majoritaires p .

Ainsi, connaissant la densité des porteurs par effet Hall, les mesures de la résistivité ρ permettront de remonter à la valeur de la mobilité telle que :

$$\rho = \frac{1}{qp\mu_h} \quad (I.5)$$

Les mesures de Van der Pauw permettent de déterminer la résistivité ρ . La combinaison de ces deux techniques permet de déterminer la mobilité des porteurs majoritaires à partir de l'équation précédente.

II.4.4.2 Principe physique de la méthode Van der Pauw

La mesure de la résistivité par la méthode Van der Pauw peut être effectuée sur un grand nombre de géométries différentes [20], y compris celle utilisée pour les mesures d'effet Hall [20]. Ainsi, en règle générale, une mesure de résistivité est effectuée dans le même cycle

Méthodes de croissance cristalline et techniques de caractérisation

de mesure que celui de l'effet Hall. Cela présente l'avantage de pouvoir effectuer deux mesures sur le même bâti. Toutefois, le principe de mesure diffère fondamentalement de celui de l'effet Hall : en effet, la technique de Van der Pauw ne nécessite aucun champ magnétique pour accéder à la valeur de résistivité. En outre, pour réaliser ce type de mesure de manière optimale, il faut que l'échantillon respecte quelques conditions :

- Les points de contact doivent être au moins un ordre de grandeur inférieur à la taille de l'échantillon.
- Les points de contact doivent être équidistants et le plus proche des coins de l'échantillon.
- L'échantillon doit avoir une épaisseur constante et ne pas posséder de fêlures ou de pores.

Le principe consiste alors à appliquer un courant entre deux contacts successifs et à mesurer la tension entre les deux autres contacts.

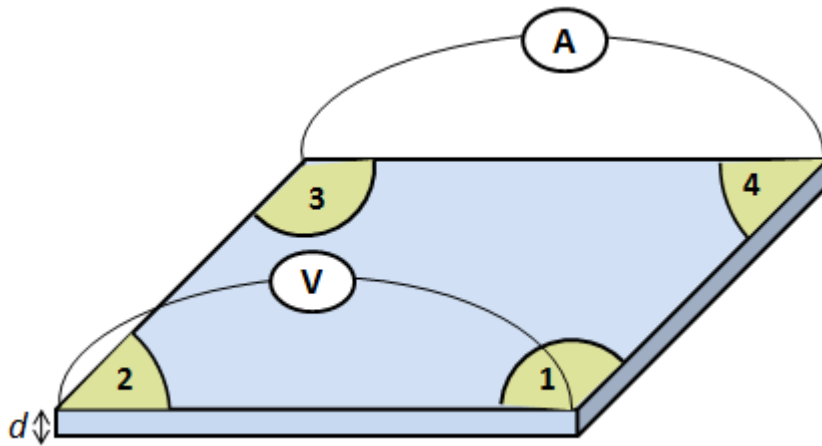


Figure II.16 : Représentation du principe de la méthode Van der Pauw.

Par rotation cyclique on obtient les résistances suivantes :

$$R_1 = \frac{V_{34}}{I_{12}}, R_2 = \frac{V_{14}}{I_{23}}, R_3 = \frac{V_{12}}{I_{34}} \text{ et } R_4 = \frac{V_{23}}{I_{14}} \quad (II.6)$$

En faisant l'hypothèse que les contacts électriques sont ponctuels et situés sur les bords de l'échantillon, la valeur de la résistivité de la couche selon les travaux de Van der Pauw, peut être donnée par :

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} R_c \quad (II.7)$$

Méthodes de croissance cristalline et techniques de caractérisation

Où R_c est la résistance de la couche donnée par : $R_c = \frac{R_1 + R_2 + R_3 + R_4}{4}$

II.4.4.3 Dispositif et conditions expérimentales

Les mesures électriques de cette thèse ont été effectuées par le système Hall de type ECOPIA HMS 5300 exploitant la géométrie de Van der Pauw sous l'effet d'un champ magnétique de 0.56 T. Le système utilisé est doté d'un kit AMP55T travaillant dans un intervalle allant de 80 K – 350 K et qui comporte un porte-échantillon composé d'une carte PCB sur laquelle se fixe l'échantillon à analyser et quatre pointes à ressorts plaqué or qui sont utilisés pour permettre le contact sur les côtés de l'échantillon. Dans cette partie de caractérisation, notre travail est porté sur deux volets dont le premier est dédié à la détermination des paramètres électriques de chaque matériau à température ambiante. Pour ce faire on introduit l'épaisseur du matériau étudié et l'intensité du courant à injecter qui est de l'ordre de quelques μA et on lance la mesure. Le deuxième volet consiste l'étude des variations des différents paramètres électriques des matériaux étudiés dans les basses températures (80 K- 350 K). Dans ce but, nous procédons à la baisse en température en remplissant les deux réservoirs avec de l'azote liquide, une fois arrivé à la température de consigne (80 K) le système applique et commute automatiquement le courant et mesure la tension puis il rampe à la température suivante, qui est définie par le pas de mesure introduit préalablement, et effectue la mesure et ainsi de suite.

La figure (II.17) illustre le banc de mesure à effet Hall utilisé et qui est disponible au laboratoire d'électrochimie et matériau (LEM) de l'université Ferhat Abbas de Sétif-1.

Méthodes de croissance cristalline et techniques de caractérisation

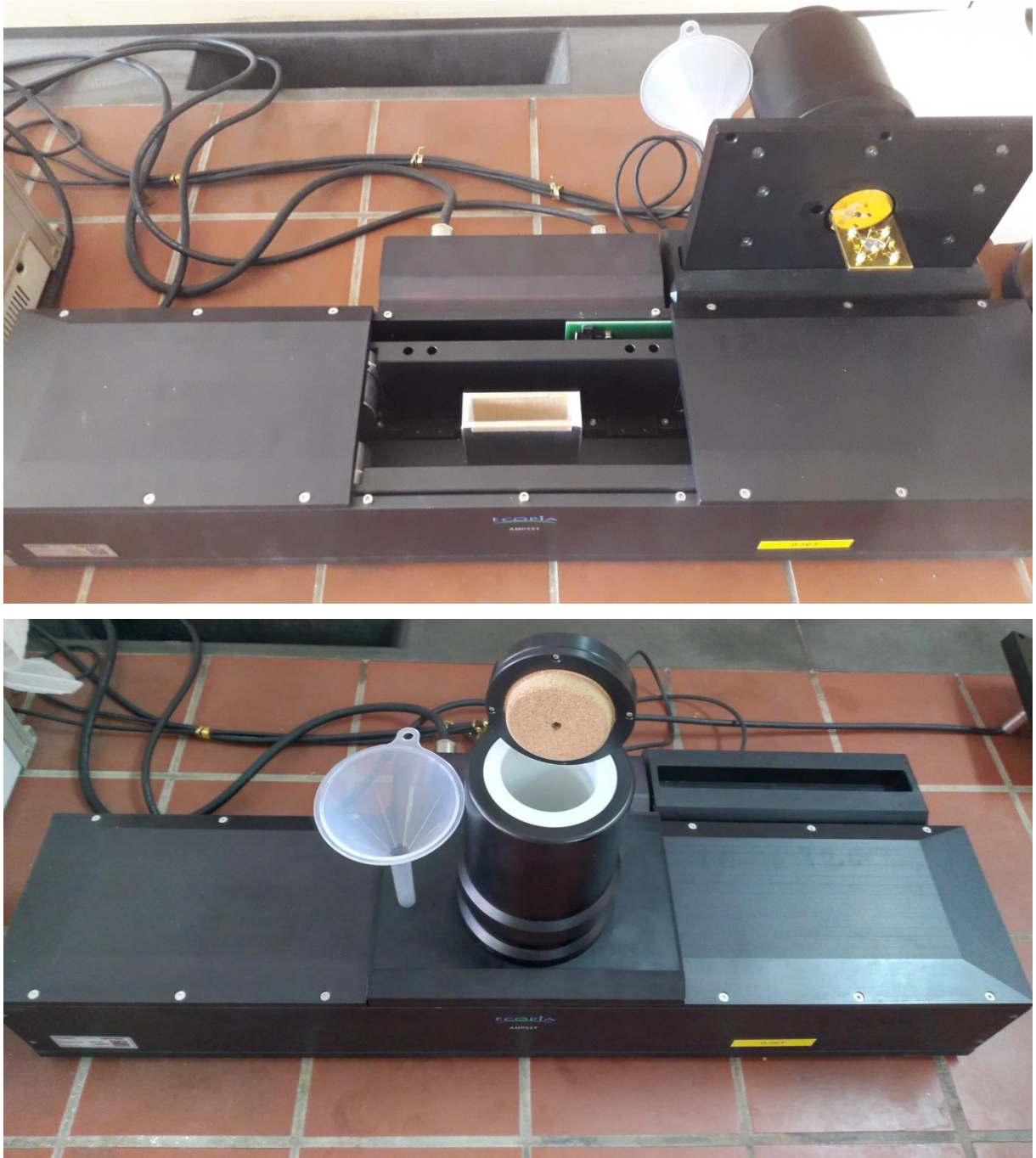


Figure II.17 : Appareillage de l'effet Hall.

II.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté dans un premier temps l'importance accordé à la croissance cristalline en vue de l'étude des cristaux massifs. Nous avons également présenté quelques méthodes fréquemment utilisés pour la croissance des composés quaternaires CZTS/Se et leurs principes ont été discutés dans le but de justifier notre choix porté sur la synthèse des cristaux en massif par la méthode refroidissement lent et programmé

Méthodes de croissance cristalline et techniques de caractérisation

du bain fondu dont le principe et les conditions expérimentales ont été exposés. Cette méthode qui tire ses principaux avantages de sa fiabilité et de sa simplicité de mise en œuvre. Par la suite, l'ensemble des méthodes de caractérisation utilisées ont été décrites succinctement pour mener le travail de recherche à terme.

II.6 Références bibliographiques

- [1] H. Hiroi, N. Sakai, T. Kato, H. Sugimoto, High voltage $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ submodules by hybrid buffer layer, in: 2013 IEEE 39th Photovolt. Spec. Conf. PVSC, IEEE, Tampa, FL, USA, 2013: pp. 0863–0866.
- [2] S. Oueslati, G. Brammertz, M. Buffière, H. ElAnzeery, O. Touayar, C. Köble, J. Bekaert, M. Meuris, J. Poortmans, Physical and electrical characterization of high-performance $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ based thin film solar cells, *Thin Solid Films*. 582 (2015) 224–228.
- [3] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi, Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1301465.
- [4] I.D. Olekseyuk, I.V. Dudchak, L.V. Piskach, Phase equilibria in the Cu_2S – ZnS – SnS_2 system, *J. Alloys Compd.* 368 (2004) 135–143.
- [5] I.V. Dudchak, L.V. Piskach, Phase equilibria in the Cu_2SnSe_3 – SnSe_2 – ZnSe system, *J. Alloys Compd.* 351 (2003) 145–150.
- [6] S. Das, K.C. Mandal, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Photovoltaic Absorber Grown by Vertical Gradient Freeze Technique, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013) 125502.
- [7] S. Das, R.M. Krishna, S. Ma, K.C. Mandal, Single phase polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ grown by vertical gradient freeze technique, *J. Cryst. Growth*. 381 (2013) 148–152.

Méthodes de croissance cristalline et techniques de caractérisation

- [8] E. Peksu, M. Terlemozoglu, M. Parlak, H. Karaagac, Characterization of Cu-rich and Zn-poor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystal grown by vertical Bridgman technique, *J. Cryst. Growth*. 574 (2021) 126336.
- [9] S. Das, K.C. Mandal, Growth and characterization of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ crystals for photovoltaic applications, *Mater. Res. Bull.* 57 (2014) 135–139.
- [10] R. Triboulet, The Travelling Heater Method (THM) for $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ and related materials, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 28 (1994) 85–144.
- [11] H. Miyake, K. Sugiyama, Single Crystal Growth of Cu–III–VI₂ Semiconductors by THM, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 156.
- [12] K. Sugiyama, H. Kato, H. Miyake, Growth of CuGaSe_2 single crystals by the traveling heater method, *J. Cryst. Growth*. 98 (1989) 610–616.
- [13] A. Nagaoka, K. Yoshino, H. Taniguchi, T. Taniyama, H. Miyake, Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Single Crystal by Traveling Heater Method, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011)
- [14] A. Nagaoka, K. Yoshino, H. Taniguchi, T. Taniyama, H. Miyake, Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ single crystals from Sn solutions, *J. Cryst. Growth*. 354 (2012) 147–151.
- [15] A. Nagaoka, R. Katsube, S. Nakatsuka, K. Yoshino, T. Taniyama, H. Miyake, K. Kakimoto, M.A. Scarpulla, Y. Nose, Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ single crystal grown by traveling heater method, *J. Cryst. Growth*. 423 (2015) 9–15.
- [16] A. Sagna, Etude et élaboration par Close-Spaced Vapor Transport (CSVST), d'absorbeurs $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en couches minces polycristallines destinées à la réalisation de photopiles à faible coût, Thèse doctorat, université de Perpignan, 2016.
- [17] S. Lahlali, M. Belaqqiz, S. Amhil, L. Essaleh, H. Chehouani, K. Djessas, K. Medjnoun, O. Abounachit, M. Ibannain, A. Bouloufa, Structural, Optical and Electrical Properties of $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ Ingot Prepared by Direct Melting, *J. Electron. Mater.* (2020).
- [18] G. Massé, K. Djessas, L. Yarzhou, Study of $\text{CuGa}(\text{Se},\text{Te})_2$ bulk materials and thin films, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 1376–1381.
- [19] E. H. Hall, On a New Action of the Magnet on Electric Currents, *Am. J. Math.* 2 (1879) 287–292.
- [20] L. J. van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape, *Philips Res. Rep.* 13 (1958) 1–9.

CHAPITRE III

*Elaboration et
caractérisation des
cristaux massifs*

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs

III.1 Introduction

Les composés quaternaires de la famille $I_2-II-IV-VI_4$ dans la filière CZTS et CZTSe attirent actuellement l'intérêt des recherches dans le domaine du photovoltaïque. Ils possèdent une énergie de gap qui varie de 1 eV à 1.5 eV et un coefficient d'absorption de l'ordre de 10^4 cm^{-1} . L'abondance des éléments chimiques des composés CZTS(Se) dans la croûte terrestre et la non toxicité qu'ils possèdent et, par conséquent, la limite des préoccupations environnementales ouvrent la voie à une production à l'échelle gigawatts des cellules solaires, ce qui fait du CZTS(Se) un des meilleurs substituant du CIGS. Néanmoins, peu d'études ont été rapportées sur l'élaboration et les propriétés de ces matériaux en massif. Cette voie est indispensable afin d'étudier les propriétés physiques dans le but d'atteindre de meilleurs rendements.

Les applications visées de ces composés nécessitent l'utilisation des cristaux de haute qualité. L'objectif de cette partie est d'élaborer des matériaux très purs afin d'étudier leur comportement par l'une des plus simples techniques qui est le refroidissement lent du bain fondu, qui consiste à cristalliser le matériau par refroidissement d'un mélange stœchiométrique fondu.

III.2 Élaboration des cristaux CZTS et CZTSe

III.2.1 Éléments de départ et stœchiométrie

Afin d'obtenir des lingots stœchiométriques, il est impératif de respecter les proportions des éléments chimiques constitutifs. La formule $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4 (\text{Se}_4)$ indique que la molarité des matériaux est 2: 1: 1: 4. Le soufre (sélénium) présent 4 fois plus que les autres éléments et représente 50% de la composition. Le cuivre avec une molarité de 2 représente 25% du matériau et le reste est partagé entre le zinc à 12.5% et l'étain à 12.5%. Les molarités des éléments sont liées les unes aux autres par :

$$\frac{n_{\text{Cu}}}{2} = n_{\text{Zn}} = n_{\text{Sn}} = \frac{n_{\text{S}}}{4} \quad (\text{III. 1})$$

En termes des masses et masses molaires :

$$\frac{m_{\text{Cu}}}{2M_{\text{Cu}}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} = \frac{m_{\text{Sn}}}{M_{\text{Sn}}} = \frac{m_{\text{S}}}{4M_{\text{S}}} \quad (\text{III. 2})$$

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs

On choisit arbitrairement une pesée de cuivre à partir de laquelle on calcule les masses des autres éléments qu'on pèse à l'aide d'une microbalance. Le tableau ci-dessous résume les valeurs des éléments chimiques des deux lingots CZTS et CZTSe.

Lingot	Eléments	Cuivre (Cu)	Zinc (Zn)	Etain (Sn)	Soufre (S)	Sélénium (Se)
	Proportion molaire (%)	25	12.5	12.5	50	50
	Masse molaire (g/mole)	63.54	65.37	118.69	32.064	78.96
CZTS	Masse calculée (g)	—	0.716	1.30009	1.4048	—
	Masse pesée (g)	1.392	0.716	1.3001	1.4048	—
	Pureté	6N	4N	5N	5N	—
CZTSe	Masse calculée (g)	—	1.79	3.25	—	8.652
	Masse pesée (g)	3.481	1.8	3.251	—	8.651
	Pureté	5N	4N	5N	—	2N

Tableau III.1: Données physiques des éléments chimiques utilisés.

Les éléments chimiques utilisés provenant d'Alfa Aesar sont de grande pureté afin de synthétiser des matériaux purs et non contaminés. Dans le même contexte, les morceaux de cuivres utilisés ont subi un traitement préalable pour décaper la couche d'oxyde formée sur la surface. Le morceau de cuivre, servant de cathode, est trempé dans 10 ml d'un électrolyte d'acide phosphorique H_3PO_4 dilué dans 100 ml d'eau distillée. Une plaque de cuivre est utilisée comme anode.

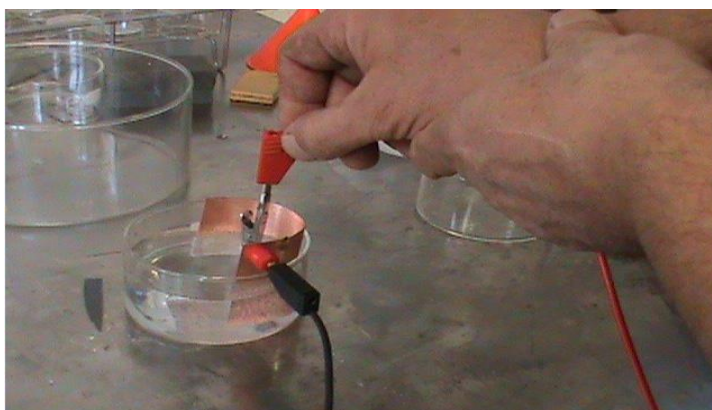


Figure III.1: Décapage de cuivre.

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs

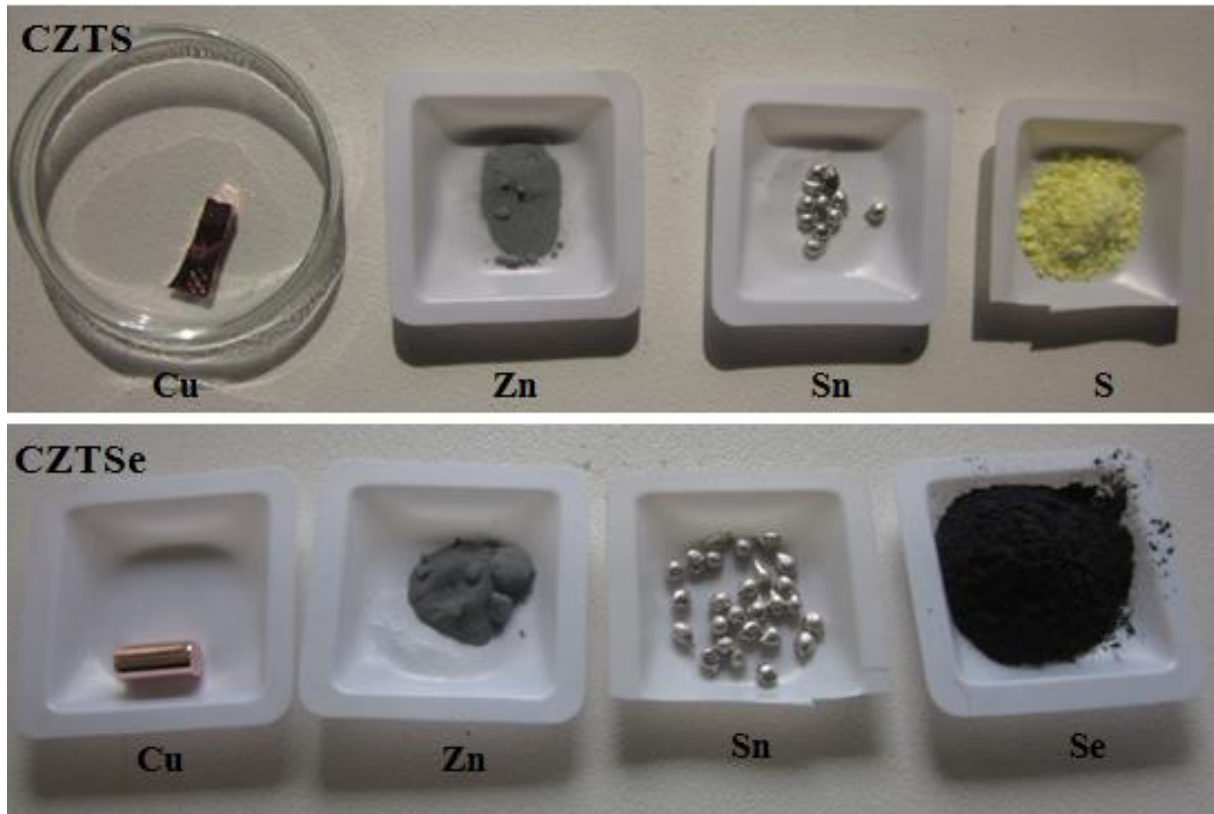


Figure III.2: Différentes pesées des éléments constitutifs de CZTS et CZTSe

Une fois les pesées des différents éléments effectuées, on les introduit délicatement dans des ampoules en quartz de 200 mm de longueur, 14.06 mm de diamètre et 2.3 mm d'épaisseur déjà scellées d'une extrémité. Les ampoules ont subi à leur tour une séquence de nettoyage dans un mélange d'acide acétique (33%), d'acide fluorhydrique (33%) et d'acide nitrique (33%) pendant 20 minutes suivi d'un rinçage à l'eau désionisée de 5 à 6 fois, puis un séchage dans un four carré à 70 °C. Deux pompes, une à palette et l'autre turbomoléculaire assurent d'établir un vide primaire suivi par un vide secondaire de l'ordre de 5×10^{-6} Torr à l'intérieur des ampoules. A ce stade, la deuxième extrémité est scellée en fusionnant une tige à l'aide d'un chalumeau (oxygène à 15 bars et acétylène à 0.5 bars). Le vide résiduel est mis en évidence par une excitation ionisante à tension élevée en créant une émission à haute tension et à une fréquence de l'ordre de 500 Hz au moyen d'un transformateur élévateur de tension. Si l'ampoule s'ionise (couleur violette), on a alors un vide secondaire, sinon le scellage est mal fait et doit être refait.

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs

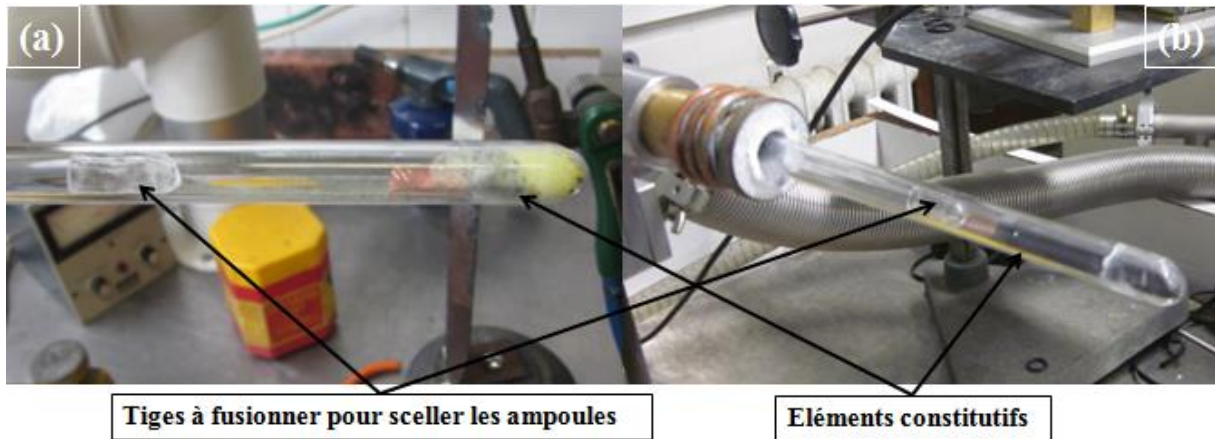


Figure III.3: Les deux ampoules contenant les éléments chimiques pour la synthèse de (a) CZTS, (b) CZTSe

III.2.2 Traitement thermique

Les deux ampoules sont introduites séparément dans un four tubulaire Carbolite associé à un régulateur de température et ils sont portés à un angle de 10° afin de subir des traitements thermiques selon les matériaux. Pour ce faire, le programme contrôlant les montées et les descentes en température est préalablement introduit à l'aide du régulateur de température.

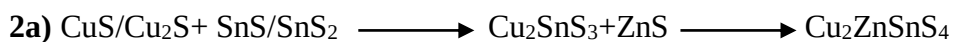
III.2.2.1 Profil thermique de synthèse du CZTS

L'obstacle majeur de la croissance du CZTS massif à partir de ses éléments purs par la méthode du bain fondu est le risque d'explosion de l'ampoule en arrivant à la gamme des hautes températures $800-1100^\circ\text{C}$ [1], voire même l'explosion de tube du four. L'explosion est due à la forte pression de vapeur saturante du soufre à l'intérieur de l'ampoule, bien que ce dernier ait été initialement évacué à une pression de 5×10^{-6} Torr. Selon D.-Y. Peng *et al.* [2], la pression dans l'intervalle de $800-1100^\circ\text{C}$ peut atteindre 1.65×10^5 à 4.72×10^5 Torr, respectivement, par la relation :

$$\log P = \frac{-4830}{T} - 5 \log(T) + 21.0049 \quad (\text{bar}, K) \quad (\text{III. 3})$$

Selon les travaux menés par F. Herget [3], deux voies sont susceptibles pour la formation de CZTS ou CZTSe: l'une est une réaction directe entre les phases binaires et l'autre fait appel à une phase ternaire intermédiaire:

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs



Pour réussir la synthèse du CZTS par la méthode du bain fondu, il faut initialement assurer la formation des phases sulfures binaires. Ces dernières commencent à se former à partir de 231 °C pour le SnS [4], de 419 °C pour le ZnS [5] et de 435 °C pour CuS [6]. Sur la base de l'exploration des trois phases (Cu-S), (Sn-S) et (Zn-S), on constate qu'à partir de 435 °C, les trois composés binaires peuvent servir de précurseurs pour la formation de la phase CZTS [1]. La cristallisation de CZTS semble alors être rapide une fois ces sulfures binaires sont formés [7,8]. D'après la loi de Raoult, La pression de vapeur des composés Cu_{2-x}S , ZnS, Sn_xS_y et Cu_xSnS_y est beaucoup plus faible que celle du soufre [9], par conséquent, le danger d'explosion peut être évité en maintenant l'ampoule assez longtemps possible entre 400 °C et 700 °C.

Le profil thermique en fonction du temps utilisé pour la synthèse de CZTS est donc établi en tenant compte de toutes les réactions entre les éléments. De ce fait, le programme contrôlant les montées et les descentes en température est comme suit :

Cycle de chauffage

- ✓ On commence le chauffage avec une montée lente de 0.5 °C/min de la température ambiante à 400 °C suivi par un maintien à 400 °C pendant 24 heures afin d'assurer le début de réaction entre les différents matériaux;
- ✓ Une deuxième rampe avec la même vitesse entre 400 °C et 700 °C suivi par un maintien à 700 °C pendant 24 heures. Cette phase est d'une grande importance dans la formation des phases secondaires entre Cu, Zn et Sn avec S pour réduire la pression de vapeur et par conséquent éviter toute explosion éventuelle;
- ✓ La troisième rampe est de 700 °C à 1100 °C à un pas de 0.33 °C/min permettant l'achèvement de formation des phases secondaires et ternaies et le début de formation de la phase cristallographique de CZTS;
- ✓ Un maintien à 1100 °C pendant 24 heures s'avère important pour avoir une réaction complète entre les éléments et ait une bonne homogénéisation du mélange.

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs

Cycle de refroidissement

Les fissures dans le cristal et son effritement se produisent généralement lorsque les taux de refroidissement sont trop élevés [10]. Un refroidissement lent est donc établi dans le but d'obtenir un lingot pur.

- ✓ Une rampe de 1100 °C à 900 °C avec une vitesse de 0.166 °C/min suivi par un recuit pour l'homogénéisation à 900 °C pendant 12 heures;
- ✓ Une rampe de 900 °C à 700 avec une pente de 0.833 °C/min;
- ✓ Une dernière rampe de 700 °C à 300 °C à 0.5 °C/min.
- ✓ En phase finale, on coupe l'alimentation du four pour qu'il se refroidisse naturellement jusqu'à la température ambiante.

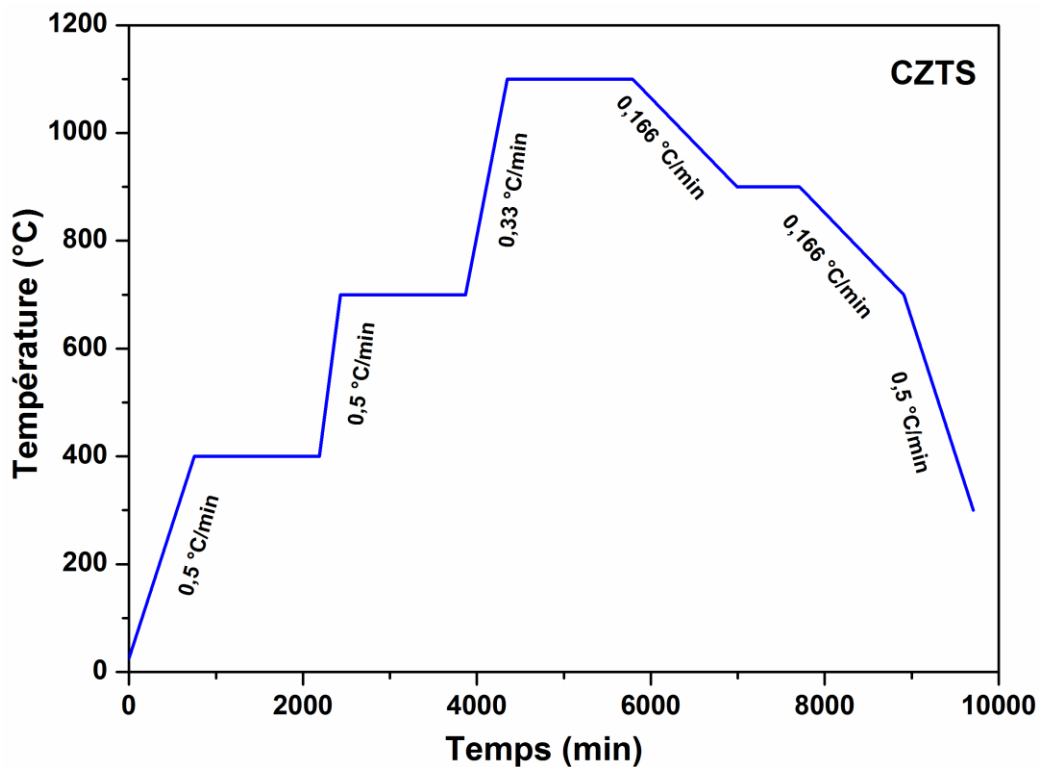


Figure III.4: Profil thermique pour la synthèse de CZTS.

III.2.2.2 Profil thermique de la synthèse du CZTSe :

La croissance du CZTSe par le processus de fusion thermique peut être entravée par l'aspect de volatilité et d'instabilité du sélénium (Se), et un certain phénomène de convection de Se peut être observé à haute température, ce qui peut causer une explosion éventuelle de l'ampoule. Il faut donc encapsuler la mixture dans une ampoule de dimensions appropriées. En outre, le processus thermique doit être évalué en combinaison avec les mécanismes de formation de la phase CZTSe. Selon les études de Dudchak *et al.* [11], le composé quaternaire

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs

CZTSe commence à se former à 788 °C à partir de $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-ZnSe}$ qui est une phase intermédiaire du $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2\text{-ZnSe}$. Ces derniers jouent le rôle des précurseurs pour la cristallisation de la phase CZTSe. La formation des phases secondaires est achevée à une température de 619 °C. Le programme contrôlant les montées et les descentes en température est établi comme suit:

Cycle de chauffage

- ✓ Chauffage à vitesse lente de 0.5 °C/min est établi de la température ambiante à 300 °C suivie par un maintien de 8 heures afin d'assurer les réactions individuelles entres éléments pour la formation des phases binaires et réduction de la pression de vapeur;
- ✓ Une montée rapide de 300 °C à 1100 °C à une vitesse de 2.5 °C/min pour la formation de la phase CZTSe, suivie par un maintien à 1100 °C pendant 24 heures afin d'assurer l'homogénéité du mélange.

Cycle de refroidissement

- ✓ Une vitesse de 0.2 °C/min au début de refroidissement de 1100 °C à 700 °C, puis de 700 °C à 300 °C à une vitesse de 0.5 °C/min;
- ✓ A 300 °C, l'alimentation est coupée laissant place à un refroidissement naturel jusqu'à la température ambiante.

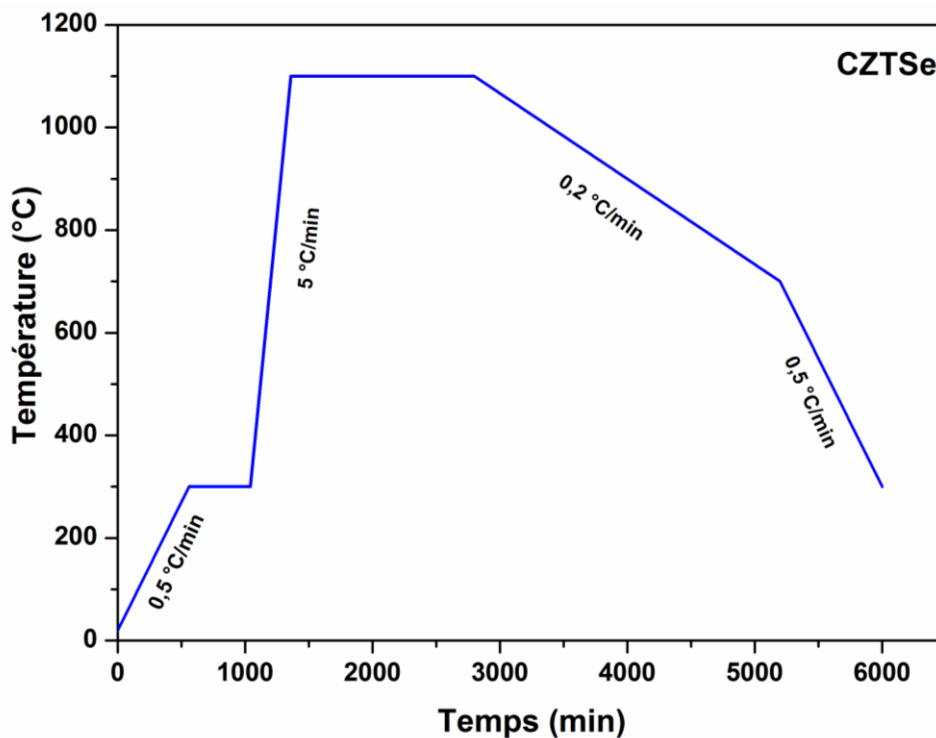


Figure III.5 : Profil thermique pour la synthèse de CZTSe.

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs

A l'issue de la synthèse, les ampoules en quartz ont été retirées du four. Les lingots de CZTS et CZTSe obtenus étaient de 25 mm et 55 mm, respectivement.



Figure III.6: Lingots de CZTS et CZTSe synthétisés.

Les lingots obtenus sont ensuite réduits en poudre pour procéder à leur caractérisation. Afin d'obtenir une poudre fine et homogène, un mortier en agate a été utilisé pour réduire les lingots en poudre. Ce processus a duré quelques heures afin d'assurer poudre homogène et compacte. En effet, le procédé a été suivi par le passage à travers une série de tamis jusqu'à ce que la taille des grains de la poudre soit de plusieurs dizaines de micromètres.

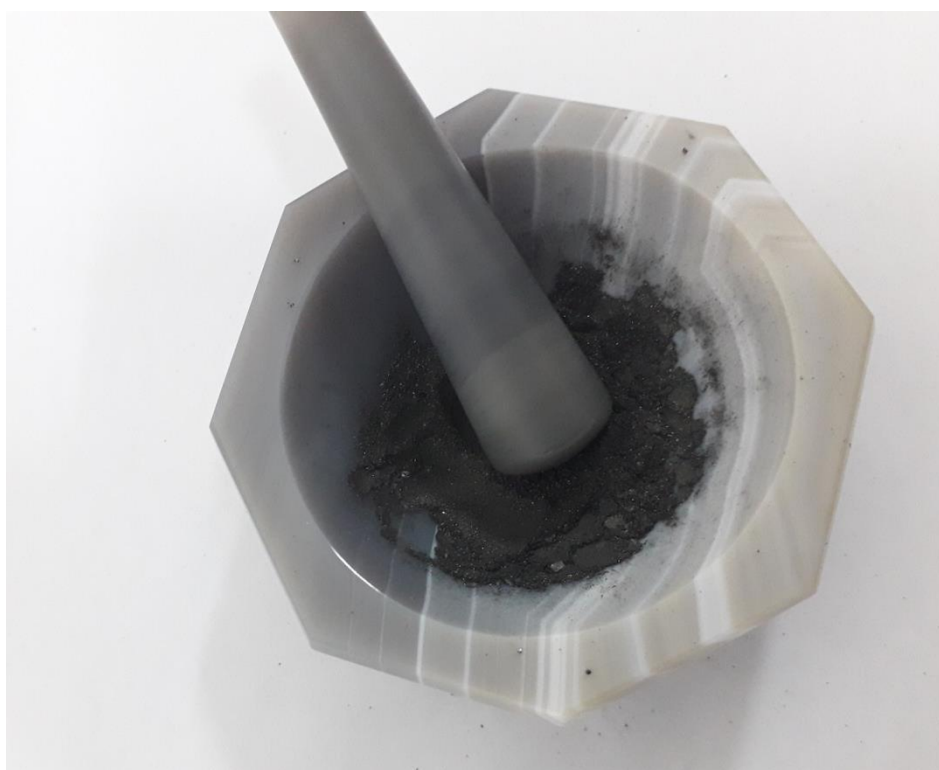


Figure III.7: Mortier en agate utilisé pour réduire les lingots en poudre.

III.3 Caractérisation des cristaux CZTS et CZTSe

III.3.1 Compositions chimiques

Les compositions chimiques des lingots synthétisés sont déterminées par Spectrométrie d'Energie Dispersive (EDS). La composition chimique en pourcentage atomique des différents éléments est déterminée à des endroits différents de chaque lingot. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau (III.2).

		Composition chimique (% at)					
		Cu	Zn	Sn	S (Se)	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn
Théorie		25	12.5	12.5	50	1	1
CZTS	Bas	31.61	11.68	12.88	43.83	1.28	0.9
	Haut	27.73	10.24	12.07	49.96	1.24	0.85
	Moyenne	29.67	10.64	12.97	46.89	1.26	0.88
CZTSe	Bas	27.14	13.59	12.15	47.12	1.05	1.11
	Milieu	26.25	13.86	12.31	47.58	1.00	1.12
	Moyenne	26.69	13.72	12.23	47.35	1.02	1.11
	Haut	34.64	-	15.94	49.42	2.17	/

Tableau III.2: Compositions atomiques des lingots CZTS et CZTSe.

↳ Lingot CZTS

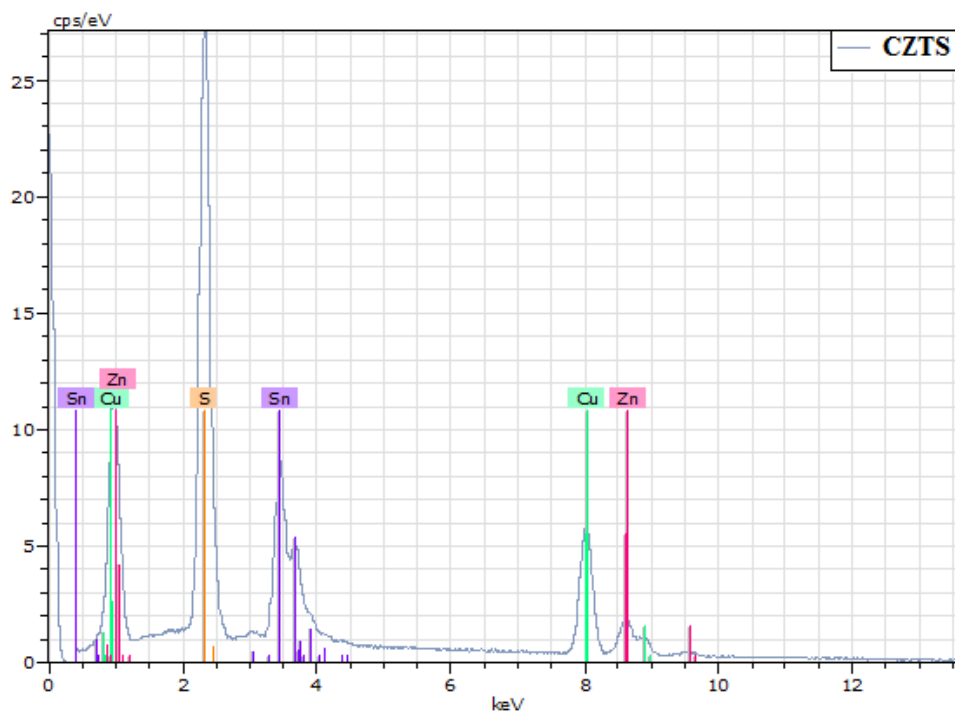
La moyenne des compositions de CZTS indique une quasi-stœchiométrie du lingot avec une légère déficience en soufre qui est principalement due à sa volatilité et à sa forte pression de vapeur. Ainsi, La petite quantité de poudre restante lors de l'introduction d'éléments dans l'ampoule peut être la cause de la légère déficience en zinc. Les résultats EDS montrent un rapport Cu/(Zn+Sn) de 1.26 et un rapport Zn/Sn de 0.88. Cet écart par rapport à la stœchiométrie résulte notamment d'une forte population de défauts intrinsèques. Selon les calculs rapportés dans l'étude de Chen *et al.*[12], le défaut complexe $2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$, qui a une faible énergie de formation (0,2-0,6 eV), pourrait être le défaut dominant dans les composés CZTS riche en cuivre ($\text{Cu}/\text{Zn}>2$), et par conséquent contribuer aux rapports élevés de Cu/(Zn+Sn).

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs

↳ Lingot CZTSe

En tenant compte de l'erreur instrumentale qui est de l'ordre de 2%, on constate que l'analyse atomique du lingot CZTSe faite dans le bas et le milieu du lingot montre des compositions quasi-stœchiométriques, avec un rapport $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) \approx 1$ et un rapport $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.11$, ce qui nous permet de déduire que le lingot est d'un aspect riche en zinc. Néanmoins, sur la partie haute du lingot, on distingue la formation d'une nouvelle phase qui est, selon les compositions atomiques, d'une formule $2x : x : 3x$ et qui correspond à la phase secondaire Cu_2SnSe_3 . Cela peut être dû aux différentes densités des éléments de départ et des précurseurs formés et qui tendent à se solidifier en bas de l'ampoule et perturbe la croissance du matériau massif en haut de celui-ci. Par conséquent, les bouts coupés du haut de lingot ne seront pas concernés par les analyses suivantes.

Un spectre typique d'EDS est acquis pour étudier l'homogénéité de la composition élémentaire. Les spectres sur la figure (III.8) révèlent la présence des pics provenant des différents éléments chimiques constituant les deux lingots. Ainsi, ils montrent une distribution uniforme des éléments de ces derniers.



Elaboration et caractérisation des cristaux massifs

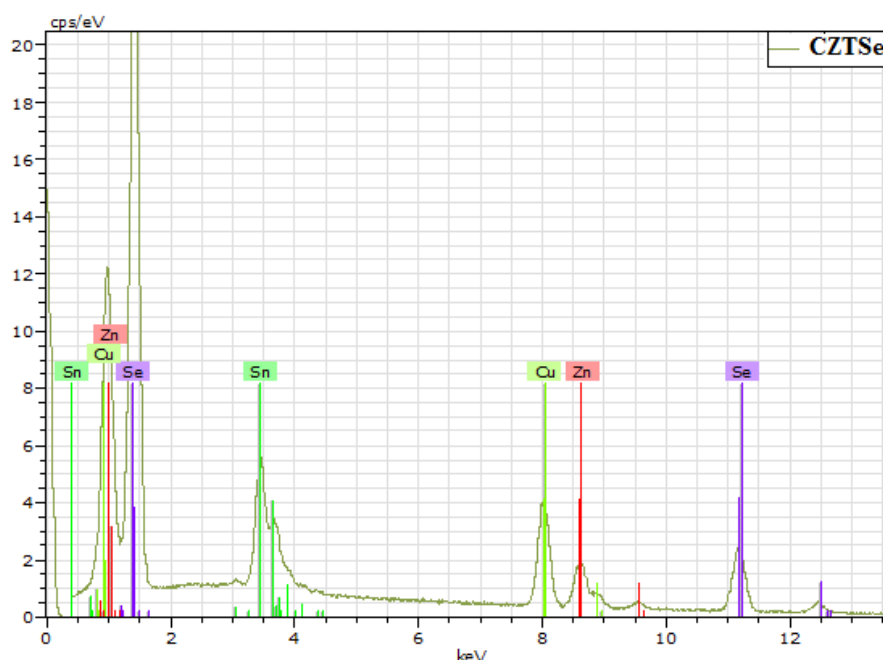


Figure III.8: Spectres EDS des lingots synthétisés.

III.3.2 Caractérisation structurale

Pour une meilleure investigation de la qualité cristalline, la détermination des paramètres de maille et une vérification d'une éventuelle présence de phases secondaires, nous avons procédé à une analyse par DRX. L'analyse des spectres de diffraction aux rayons X a été effectuée par l'intermédiaire du logiciel High Score Plus. Les diffractogrammes retenus de la DRX des lingots de CZTS et CZTSe sont présentés sur la figure (III.9). L'inspection des diffractogrammes obtenus a révélé que ceux-ci sont reliés à ceux de la phase Kesterite CZTS et CZTSe. Tous les pics intenses étaient présents dans nos diffractogrammes plus ou moins à des angles similaires que leurs fiches JCPDS respectives.

Le spectre de CZTS montre une orientation cristallographique préférentielle suivant le plan (112) à $2\theta=28.62^\circ$ et plusieurs plans cristallographiques : (200), (220), (312) situés aux angles : 33.12° , 47.62° , 56.38° et 76.58° , respectivement. Ces plans cristallographiques correspondent bien à la phase kesterite selon les données relatives collectés sur la fiche cristallographique JCPDS N° 026-0575 [13].

Les raies de diffraction observées sur le spectre de CZTSe sont attribuées aux plans cristallographiques (112), (220), (312) et (316) situés aux angles 27.26° , 45.22° , 53.52° et 72.54° , respectivement. Cette correspondance est effectuée en se basant sur les données relatives de la phase kesterite CZTSe, selon la fiche cristallographique JCPDS N°052-0868 [14]. On constate bien que les pics observés sur ce spectre correspondent aux pics du matériau CZTSe.

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs

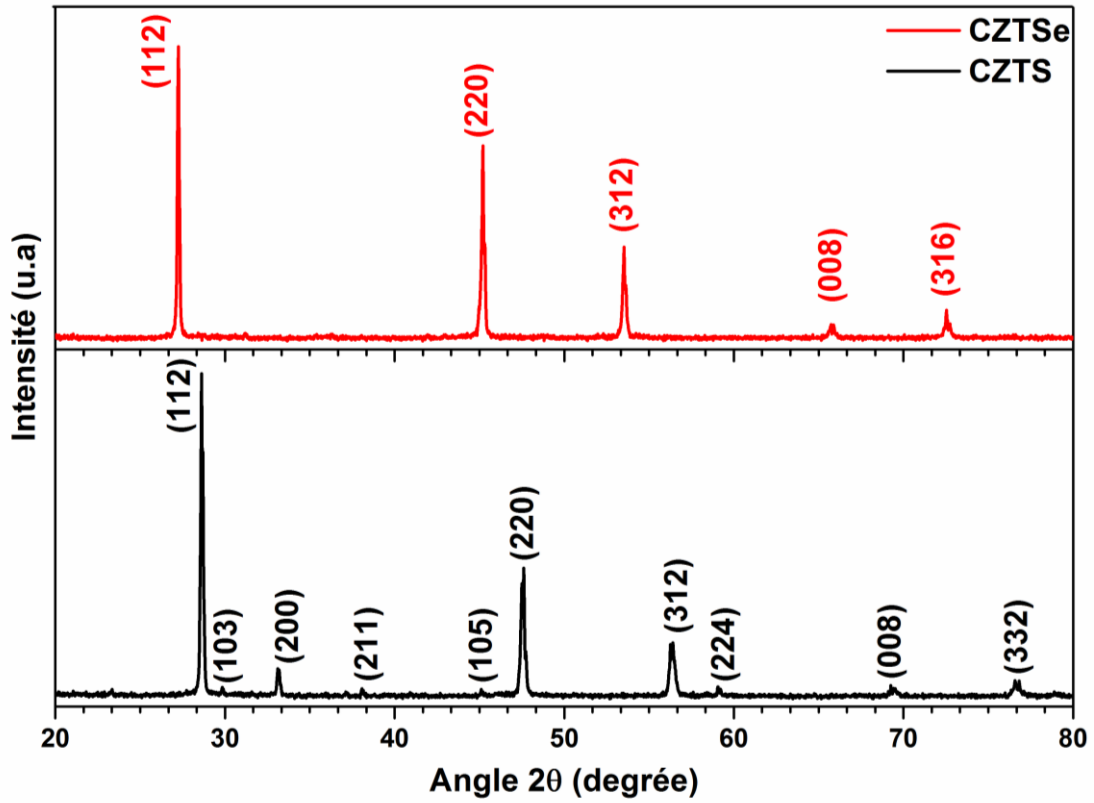


Figure III.9: Spectre de diffraction aux rayons X des lingots synthétisés.

La position angulaire des pics est reliée à la nature du réseau cristallin du matériau étudié. Elle caractérise donc les paramètres de maille du réseau cristallin. En Connaissant les angles de diffraction, il est possible d'accéder aux paramètres de maille par l'intermédiaire des distances interréticulaires (d_{hkl}) des plans atomiques diffractant, calculée à partir de la relation de Bragg (II.1) [15]. Pour un système tétragonal ($a=b \neq c$) dans lequel les composés CZTS/Se cristallisent, la distance interréticulaire d_{hkl} est donnée par l'équation (III.4) :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (III.4)$$

Nous avons ainsi calculé les paramètres de maille a et c à partir des spectres de rayons X en utilisant les raies (112) et (220). Le tableau (III.3) résume les résultats obtenus.

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs

	$d_{112}(\text{\AA})$	$d_{220}(\text{\AA})$	$a (\text{\AA})$	$c (\text{\AA})$	$c/2a$	$FWHM (^\circ)$
CZTS	3.115	1.908	5.40	10.84	1.0037	0.16
CZTSe	3.268	2.003	5.66	11.34	1.0017	0.14

Tableau III.3: Paramètres cristallins des lingots CZTS et CZTSe.

Les paramètres de maille calculés de nos lingots sont en bonne concordance avec ceux rapportés dans les fichiers JCPDS [13,14] ; ainsi qu'avec les valeurs rapportées dans travaux antérieurs qui concernaient l'élaboration des lingots par de différentes techniques [16–20]. En outre, la qualité des lingots synthétisés est révélée par la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum) estimée par moyen du logiciel Fityck [21]. Les valeurs obtenues révèlent une bonne qualité cristalline de nos cristaux synthétisés comme confirmé par S. Das *et al.* dans leurs travaux portés sur l'étude des cristaux élaborés par VGF [17,19]. Il est important de noter qu'aucune raie de diffraction ne témoigne de l'existence d'une phase secondaire sur les diffractogrammes de la figure (III.9). Ces résultats sont cohérents avec ceux issus des analyses compositionnelles que nous avons présentées précédemment.

III.3.3 Caractérisation électrique

Les performances d'un dispositif photovoltaïque dépendent fortement de ses propriétés électriques, d'où la nécessité de bien comprendre le comportement électrique de nos matériaux élaborés. Dans ce contexte, nous avons opté pour la caractérisation électrique par effet Hall. Ce processus est porté sur deux voies: la première consiste à déterminer les paramètres électriques, à savoir, la conductivité, la mobilité et la concentration de porteurs de charges à température ambiante. La seconde voie consiste également l'étude de la dépendance en température des grandeurs électriques (conductivité et mobilité) dans le but de déterminer les défauts prédominants dans nos matériaux, les mécanismes de conduction électrique et ceux reliés à la diffusion de porteurs de charges. Avant de procéder à la caractérisation électrique, les échantillons coupés de nos lingots synthétisés doivent subir plusieurs opérations.

III.3.3.1 Préparation des échantillons

A. Polissage

Cette étape a pour objectif d'avoir une planéité à effet miroir des deux faces de nos échantillons. Pour ce faire, les échantillons ont initialement subi un polissage successif au

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs

moyen d'une polisseuse de type Mecatech Z34 et en utilisant différents plateaux de disques abrasifs dont la densité est de 1200, 2400 et 4000 grain/cm². La vitesse de rotation du disque et le débit de l'eau distillée sont optimisés. Dans une seconde étape, nous nous sommes concentrés sur la réalisation de l'effet miroir en utilisant un papier imbibé d'une solution d'alumine (Al₂O₃) de différentes tailles (12, 3 et 1µm) diluée dans l'eau distillée. Les échantillons polis sont visualisés séquentiellement au microscope optique pour fixer la succession d'étape de polissage.

B. Dépôt de contacts

La caractérisation électrique par effet Hall sous la géométrie Van der Pauw nécessite initialement de déposer des contacts ohmiques ponctuels sur l'échantillon à étudier. Pour ce faire, nous avons procédé au dépôt des contacts en Cu de haute pureté (5N) d'une épaisseur de 200 nm par évaporation thermique PVD (Physical Vapor Deposition) de type Torr SQM-160 disponible au niveau du laboratoire LEM de l'université Ferhat Abbas Sétif-1.

🔧 Dispositif expérimental :

L'évaporateur utilisé pour le dépôt des contacts ohmiques est représenté sur la figure (III.10). Il est constitué essentiellement de :

1. Une enceinte en forme de D en acier inoxydable polie qui représente la chambre de processus (figure III.11). Elle comporte :
 - Une microbalance en quartz permettant de mesurer instantanément l'épaisseur déposée;
 - Un porte-substrat pivotant de 0 à 20 tpm muni d'un système de chauffage;
 - Deux sources d'évaporation thermique avec des volets manuels.
2. Un système de vide muni d'une pompe primaire, d'une pompe turbomoléculaire (pompe secondaire) et d'une jauge pour mesurer le vide;
3. Un panneau de commande du système d'évaporation thermique (Figure III.12)

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs



Figure III.10: L'évaporateur thermique sous vide Torr SQM-160.

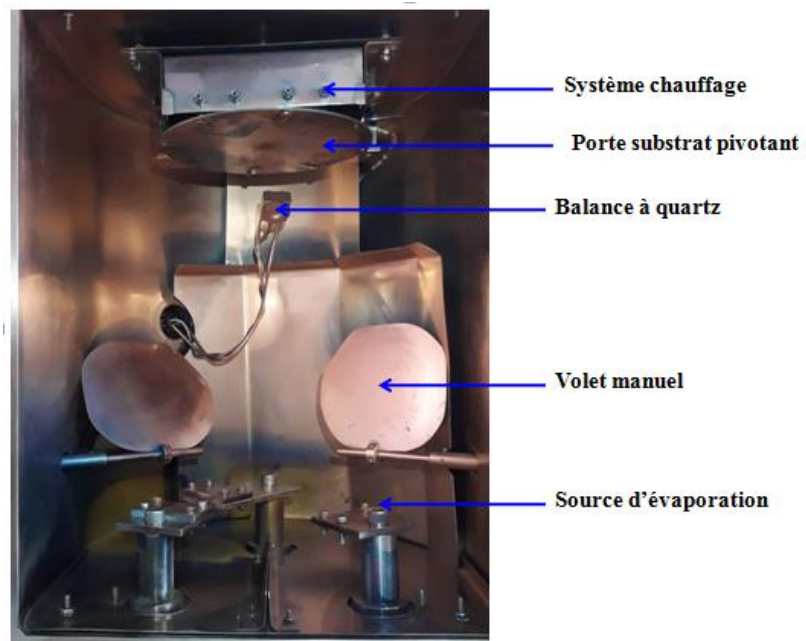


Figure III.11: Chambre de processus de l'évaporateur thermique.

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs

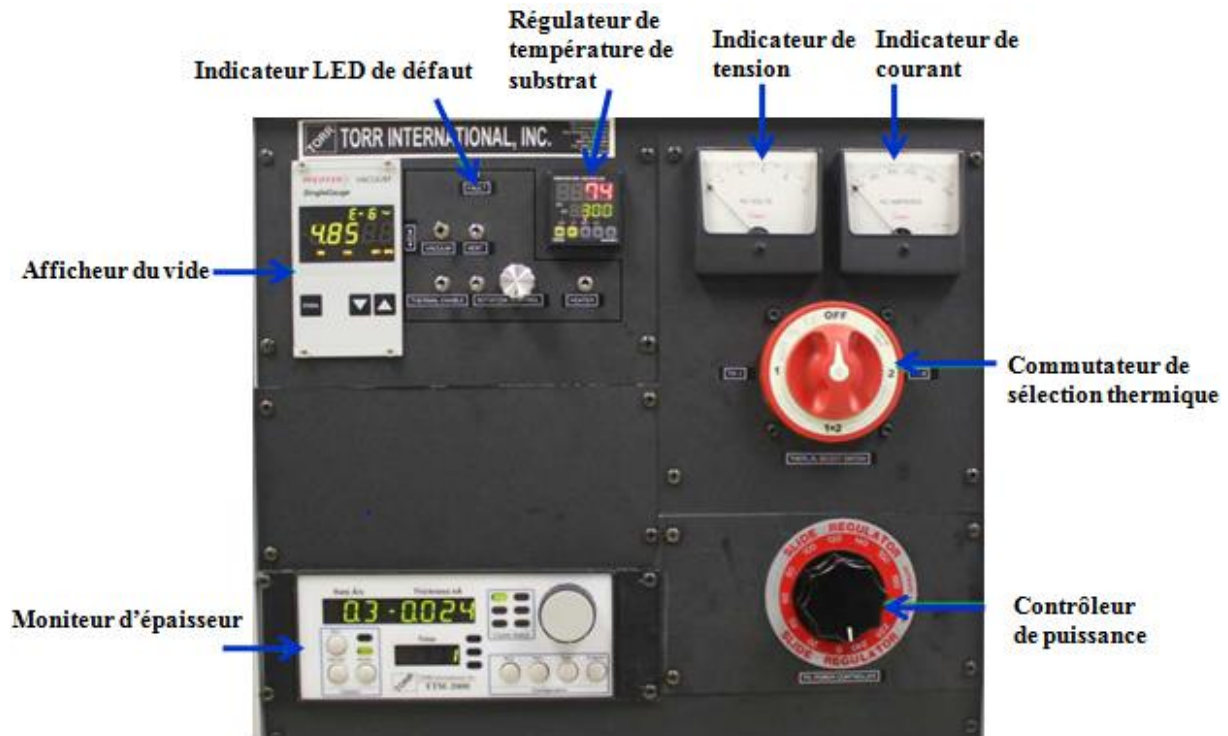


Figure III.12: Panneau de commande de l'évaporateur thermique.

↳ Préparation des masques et nettoyage

Selon l'utilisation visée, le dépôt qu'on cherche à réaliser doit être fait sur de petites surfaces et à des distances et diamètres bien définis et choisis, d'où la nécessité d'utiliser des masques pour recouvrir entièrement les échantillons à travers lesquelles le dépôt des contacts est effectué à travers les trous percés dans des dimensions appropriées. Les masques préparés ont subi une séquence typique de nettoyage à l'éthanol pendant 15 min suivi par un rinçage à l'eau désionisée et finalement un séchage au four à 70 °C. Ainsi, on doit procéder à un bon nettoyage des échantillons et du Cu utilisé. Ce dernier est nettoyé dans un bain d'acide chlorhydrique HCl pendant 5 min puis rincé à l'eau désionisée (action répétée pendant 15 min). Les échantillons massifs, quant à eux, sont nettoyés par immersion dans un mélange de Brome/méthanol (10% + 90%) pendant 10 secondes puis rincés à l'eau désionisée dans une action répétée pendant 5 min. l'ensemble est ensuite séché dans un four à 70 °C.

↳ Mode opératoire du dépôt

Les échantillons recouverts par leurs masques sont fixés sur le disque pivotant de l'évaporateur et placé dans le réacteur. Le morceau de cuivre (d'une pesée de 1.455 g) est

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs

placé dans un creuset en Molybdène (Mo) qui pourra supporter un courant allant jusqu'à 300 A. L'ensemble des paramètres de dépôt sont introduits via le moniteur de la microbalance dans le panneau de configuration. Après fermeture de la cloche, un vide primaire est rapidement établi à l'aide d'une pompe à palette, suivis d'un vide secondaire effectué par une pompe turbomoléculaire. Lorsqu'un vide de 5.8×10^{-6} Torr est atteint, on fait passer un courant électrique dans le creuset. L'augmentation du courant se fait progressivement jusqu'à ce que le Cu commence à s'évaporer à un courant de 110 A. Une fois l'épaisseur désirée est atteinte, le courant se coupe automatiquement et on doit rabattre le cache-creuset. A l'issue du processus, des contacts ohmiques de 0.8 mm de diamètre et de 200 nm d'épaisseur sont obtenus et les échantillons sont prêts pour subir des caractérisations par effet Hall.

III.3.3.2 Caractérisation à température ambiante

Les propriétés électriques sont déterminées à partir des mesures par effet Hall dont le principe et le banc de mesure ont été décrit au chapitre précédent. L'échantillon à étudier est alors placé sur le porte-échantillon de l'équipement et il est maintenu par les pointes à ressort pour assurer le contact (figure III.13)

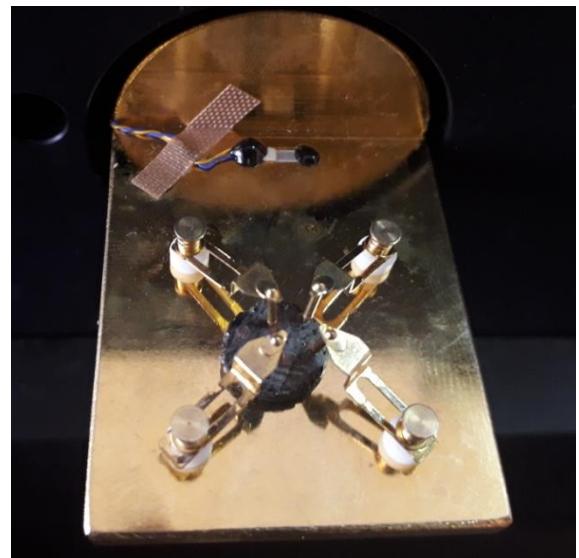
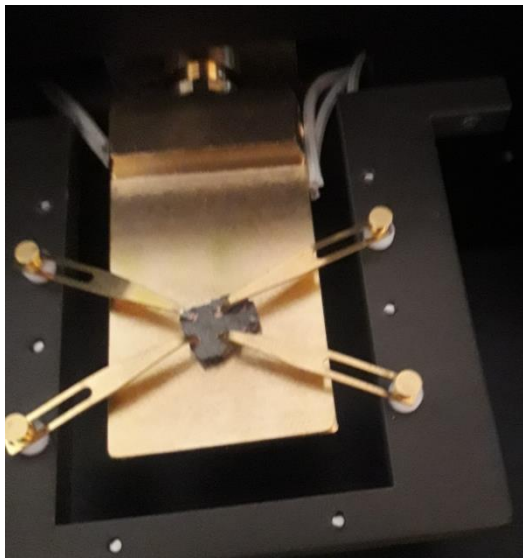


Figure III.13: Fixation des échantillons sur le porte échantillon : CZTS (à gauche) ; CZTSe (à droite).

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs

Les deux échantillons CZTS et CZTSe présentent une conductivité de type p . Ceci est déduit du signe positif de la concentration de porteurs de charge majoritaires. Les valeurs moyennes des dix mesures effectuées des différents paramètres électriques obtenus sont résumées dans le tableau (III.4).

	Concentration (cm^{-3})	Résistivité ($\Omega.\text{cm}$)	Mobilité ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
CZTS	1.29×10^{18}	1.7	10.69
CZTSe	2.86×10^{17}	0.31	68.1

Tableau III.4: Paramètres électriques de CZTS et CZTSe mesurés par effet Hall.

On remarque que les deux échantillons possèdent des concentrations de porteurs de charge élevées. De telles concentrations ont souvent été rapportées dans des échantillons ayant des rapports $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) > 1$. Ceci est dû au fait que l'ionisation des défauts accepteurs produit des trous, par conséquent, une forte population de défauts peut causer une forte concentration de porteurs majoritaires. Les composés CZTSe riche en Zn avec des concentrations élevées ont été rapportées dans les travaux de Tsega et Kuo [22] où ils ont expliqué cette élévation par l'occupation des cations Zn les sites de Sn et la formation de défaut accepteur antisite Zn_{Sn} . Cet excès va générer plus de trous et fait augmenter la concentration des porteurs de charge. Dans le même contexte, les études ont indiqué la diminution de la résistivité en augmentant le rapport $\text{Cu}/(\text{II}+\text{IV})$ de certains composés semiconducteurs $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ tel que le CZTS et le CZTSe [23–25]. Par contre, les valeurs moyennes de la mobilité sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature [26–28].

III.3.3.3 Dépendance en température

Plusieurs travaux ont rapporté des études sur les différents mécanismes gouvernant le transport électronique dans les couches minces de CZTS et CZTSe. L'identification de tels mécanismes dans les cristaux reste, néanmoins, cruciale pour compléter la compréhension des propriétés électriques. Dans cette optique, la section suivante concerne l'étude de la dépendance en température de la conductivité et de la mobilité dans le but de déterminer les mécanismes de transport des porteurs de charge.

III.3.3.3.1 Dépendance en température de la conductivité

La figure (III.14) représente les courbes d'Arrhenius de la dépendance en température de la conductivité des deux échantillons CZTS et CZTSe. On constate que les conductivités

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs

augmentent lors de la montée en température ce qui reflète le comportement semiconducteur des cristaux CZTS et CZTSe élaborés. En plus, les courbes montrent clairement deux régions distinctes correspondant probablement à différents mécanismes de conduction électrique.

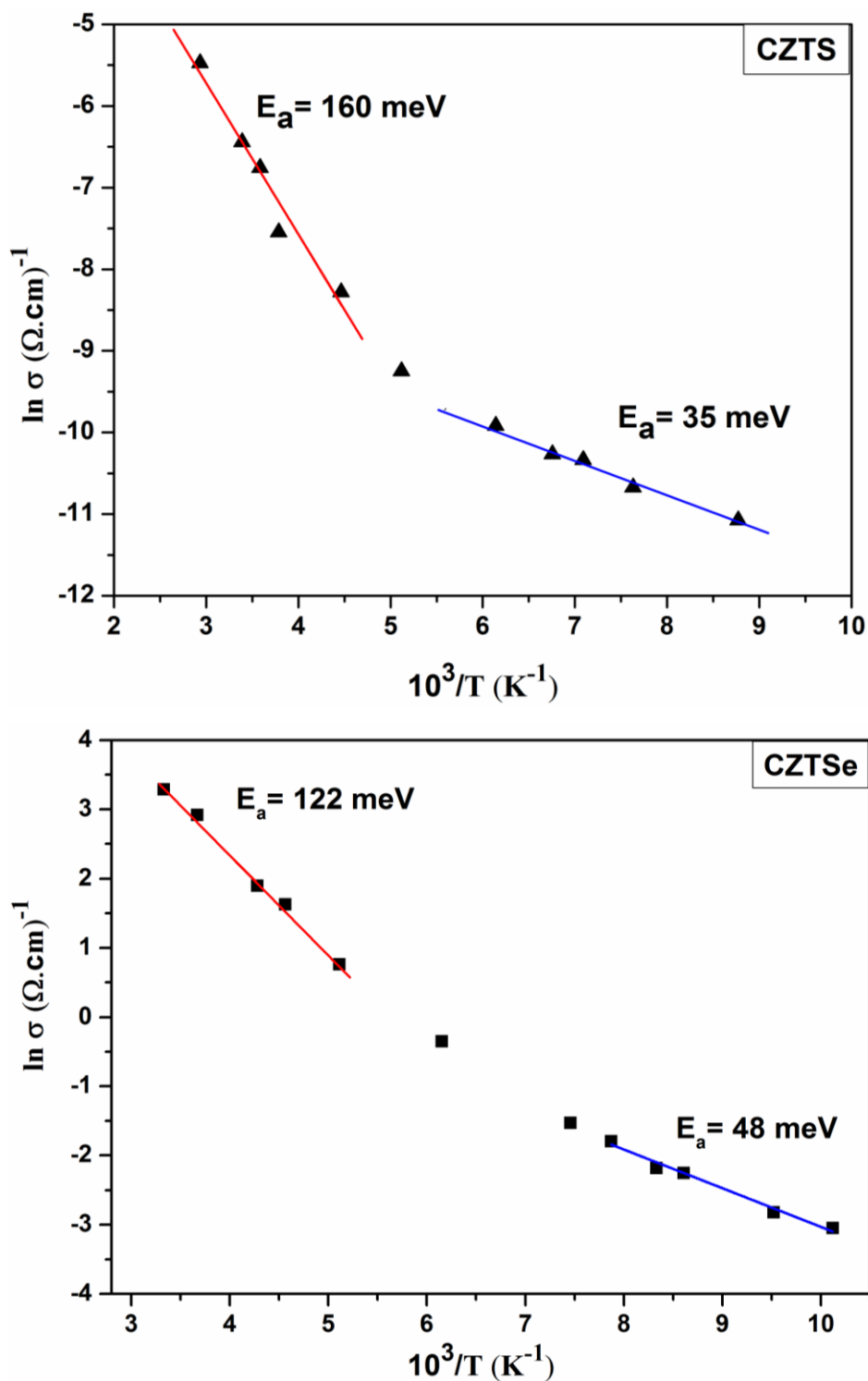


Figure III.14: Dépendance en température de la conductivité des cristaux CZTS et CZTSe.

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs

La conduction de bande dans les semiconducteurs obéit au modèle de Petritz [29]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{K_B T}\right) \quad (\text{III. 5})$$

Où : σ est la conductivité, σ_0 est le facteur pré-exponentiel, K_B est la constante de Boltzmann, T est la température et E_a est l'énergie d'activation. Ainsi, une bonne régression linéaire de la courbe expérimentale $\ln(\sigma)=f(1/T)$ dans la gamme des hautes températures peut être effectuée indiquant la prédominance de la conductivité de bande dans cette gamme de température, et nous permettre de remonter aux valeurs des énergies d'activation qui sont de 160 meV et 122 meV pour le CZTS et le CZTSe, respectivement.

Aux basses températures, la majorité des trous libres sont captés par les niveaux accepteurs lorsque la température diminue. De ce fait, ils n'ont pas l'énergie thermique suffisante pour exciter des niveaux d'accepteurs et atteindre la bande de valence [30]. Dans ce cas, la conduction de bande devient moins importante, et la conduction électrique est alors assurée par les sauts de porteurs de charge entre les états localisés "Hopping" [31]. Selon S. Wasim *et al.* [32], Deux mécanismes possibles peuvent opérer dans différents régimes de basses températures: Le mécanisme NNH (les trous sautent vers le site voisin vide et le plus proche) opérant suivant l'approximation $\ln \sigma \propto 1/T$, et le mécanisme M-VRH (saut à distance variable) opérant selon l'approximation $\ln \sigma \propto 1/T^{1/4}$. L'analyse de nos données a révélé que l'exposant S de la loi $\ln \sigma \propto 1/T^S$ est très proche de l'unité. Par conséquent, les données du régime aux basses températures des courbes sur la Figure (III.14) sont ajustées sur une droite montrant que la conduction est due au mécanisme de saut NNH qui est le mécanisme plausible dans le CZTS et CZTSe en raison de fortes concentrations de défauts [33,34]. Ce type de conduction nécessite également de l'énergie d'activation, mais cette énergie d'activation est d'une valeur beaucoup plus faible par rapport à l'énergie requise pour la conduction de bande. Pour le mécanisme de conduction NNH, la dépendance en température de la conductivité peut être exprimée par :

$$\sigma = \sigma_{0NNH} \exp\left(\frac{-E_{NNH}}{K_B T}\right) \quad (\text{III. 6})$$

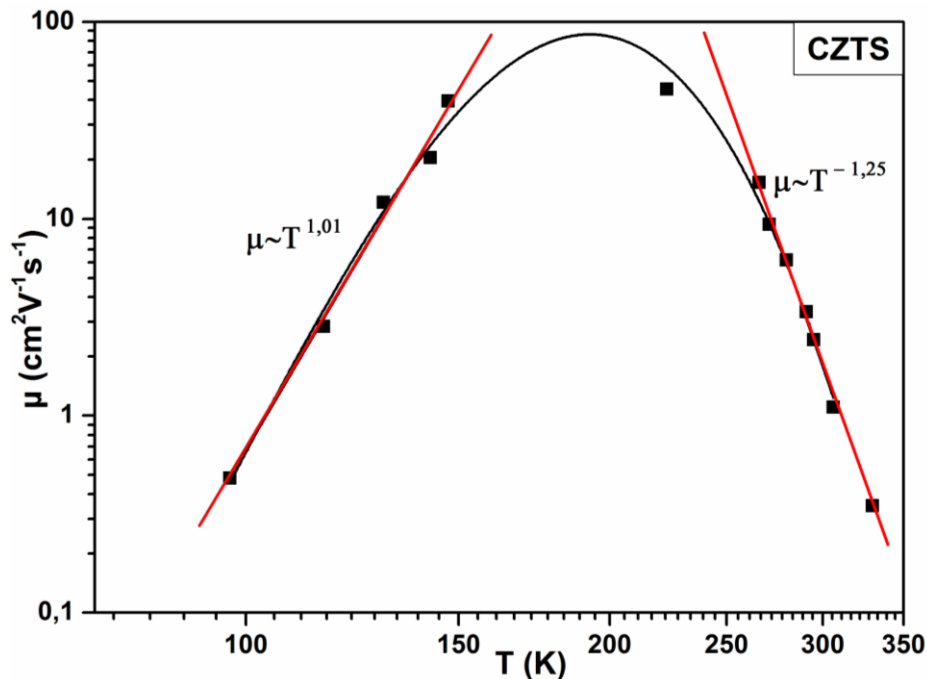
Ainsi, les énergies d'activations obtenues sont relativement faibles (35 meV, 48 meV pour CZTS et CZTSe, respectivement), ceci renforce l'hypothèse de conduction par le mécanisme NNH [35,36].

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs

On note que l'énergie d'activation de 35 meV (dans le CZTS) peut être associée à l'énergie de transition du défaut complexe superficiel ($2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$), tandis que l'énergie d'activation de 160 meV correspond bien au niveau d'ionisation du défaut antisite Cu_{Zn} calculé et rapporté par Chen *et al.* [12]. Dans cette étude, les auteurs ont révélé la présence des deux défauts : l'antisite Cu_{Zn} et le complexe ($2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$) dans les composés CZTS ayant un excès de cuivre dits riche en cuivre, ce qui correspond à une forte concentration de porteurs de charge ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Cette valeur est en bon accord avec celle que nous avons trouvée dans notre cas ($1.29 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Par ailleurs, dans le cas du CZTSe, la faible énergie d'activation de 48 meV correspond bien à celle calculée par [37] et [38], et peut être associée au niveau accepteur superficiel de la lacune de cuivre V_{Cu} [12]. Tandis que la valeur de l'énergie d'activation de 122 meV est proche de celle de l'antisite Cu_{Zn} de 110 meV au dessus de la bande de valence, comme il a été démontré par [12]. L'auto-dopage de type *p* de CZTS et de CZTSe est dû essentiellement à la prédominance de l'antisite Cu_{Zn} ayant une énergie de formation quasiment faible.

III.3.3.2 Dépendance en température de la Mobilité

Le comportement de la mobilité des porteurs en fonction de la température est illustré sur la figure (III.15).



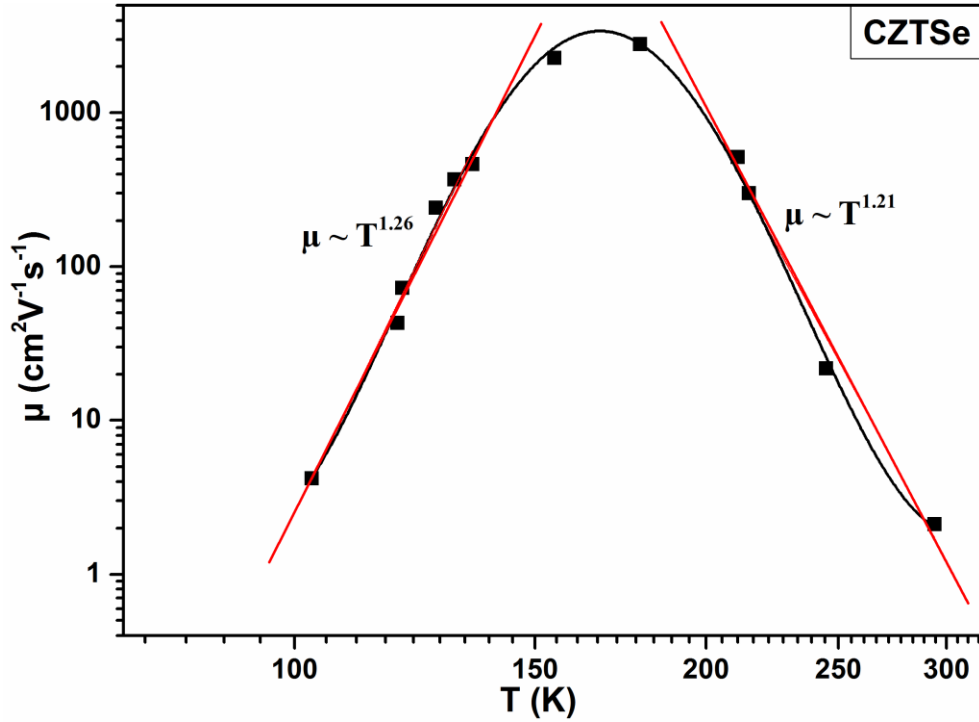


Figure III.15: Dépendance en température de la mobilité des cristaux :
(a) CZTS, (b) CZTSe.

Aux basses températures, où nous avons constaté la dominance du régime de conduction par le mécanisme NNH, on note que la mobilité des porteurs est très restreinte. Cela est associé au nombre exponentiellement décroissant des porteurs libres [39]. Peu d'informations sont disponibles dans la littérature pour décrire la variation de la mobilité dans le régime de conduction par hopping. Toutefois, deux régimes distincts sont remarqués en ce qui concerne la variation de la mobilité dans la gamme de dominance de la conduction de bande : le premier gouverné par les impuretés ionisées, et le second gouverné par les phonons. Ainsi, l'augmentation de la température commence par entraîner une augmentation de la mobilité liée à la dominance du mécanisme de diffusion par des impuretés ionisées, ce qui pourra être déduit de la courbe décrivant la variation de $\mu(T)$ qui admet une déviation du comportement en $\mu \propto T^{1.01}$ dans le CZTS et $\mu \propto T^{1.26}$ dans le CZTSe. L'augmentation de la température entraîne ensuite, une réduction de la mobilité du fait de l'interaction avec le réseau cristallin. La variation $\mu(T)$ suit la loi $\mu \propto T^{-1.25}$ dans le CZTS et $\mu \propto T^{-1.21}$ dans le CZTSe, ce qui favorise la dominance de la diffusion par des phonons acoustiques comme rapporté dans la littérature [40–43].

III.4 Conclusion

Bien qu'il soit difficile d'élaborer des composés stœchiométriques contenant des éléments chimiques volatiles, nous avons visé la réussite de la croissance des matériaux massifs CZTS et CZTSe. Notre tentative d'élaboration est menée via une technique simple qui tire ses principaux avantages de sa capacité de produire des cristaux de haute qualité cristalline et qui est le refroidissement long d'un mélange stœchiométrique fondu. Néanmoins, il est crucial de prendre en considération certains paramètres tels que les dimensions de l'ampoule en quartz et le vide poussé établi à l'intérieur de cette dernière dans la mesure d'éviter une éventuelle explosion qui pourra avoir lieu à cause de la pression de vapeur saturante des éléments volatiles et solder le processus d'élaboration. Ainsi, le protocole thermique adopté a permis d'obtenir la phase kesterite des lingots CZTS et CZTSe. Les analyses par diffraction des rayons X ont permis de confirmer la structure cristalline obtenue. En outre, les analyses effectuées sur la composition du CZTS ont montré une quasi-stœchiométrie de ce dernier. Le faible écart par rapport à la stœchiométrie résulte notamment d'une forte population de défauts intrinsèques. L'analyse compositionnelle du CZTSe, à son tour, a révélé l'obtention d'un lingot ayant l'aspect riche en zinc dans sa quasi-totalité, avec la présence d'une autre phase à l'extrémité supérieure du lingot qui est la phase Cu_2SnSe_3 en raison des différentes densités des précurseurs formés lors de la synthèse.

L'étude électrique menée sur des échantillons CZTS et CZTSe coupé des lingots synthétisés a révélé qu'ils possèdent une conductivité de type p , avec des valeurs moyennes de concentration des porteurs, de résistivité et de mobilité en bon accord avec celles rapportées dans la littérature. L'étude de la dépendance en température de la conductivité a reflété le comportement semiconducteur des cristaux CZTS et CZTSe élaborés. Par ailleurs, l'évolution de la conductivité a permis de distinguer la dominance de la conduction de bande dans le régime des hautes températures, et la conduction par saut entre les sites NNH dans le régime des basses températures. Les énergies d'activation déduites des courbes d'Arrhenius sont de 160 meV et 35meV. Elles sont attribuées à l'antisite Cu_{Zn} et au défaut complexe $(2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}})$, respectivement dans le CZTS. Dans le CZTSe, elles sont attribuées à l'antisite Cu_{Zn} (122meV) et à la lacune de cuivre V_{Cu} (48 meV). La dépendance en température de la mobilité a révélé, à son tour, la dominance de deux mécanismes : le mécanisme de diffusion par les impuretés ionisées et le mécanisme de diffusion par phonons acoustiques dans les régimes des basses et hautes températures, respectivement.

III.5 Références bibliographiques

- [1] D.-L. Mai, H.-J. Park, I.-H. Choi, Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ crystals by the directional freezing method with an induction heater, *J. Cryst. Growth*. 402 (2014) 104–108.
- [2] D.-Y. Peng, J. Zhao, Representation of the vapour pressures of sulfur, *J. Chem. Thermodyn.* 33 (2001) 1121–1131.
- [3] F. Hergert, R. Hock, Predicted formation reactions for the solid-state syntheses of the semiconductor materials Cu_2SnX_3 and $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) starting from binary chalcogenides, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 5953–5956.
- [4] R.C. Sharma, Y.A. Chang, The S–Sn (Sulfur-Tin) system, *Bull. Alloy Phase Diagr.* 7 (1986) 269–273.
- [5] K.C. Sharma, Y.A. Chang, The S–Zn (sulfur-zinc) system, *J. Phase Equilibria*. 17 (1996) 261–266.
- [6] D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, The Cu–S (Copper-Sulfur) system, *Bull. Alloy Phase Diagr.* 4 (1983) 254–271.
- [7] R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, T. Voß, J. Schulze, A. Kirbs, A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, I. Kötschau, H.-W. Schock, The crystallisation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell absorbers from co-electroplated Cu–Zn–Sn precursors, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 2465–2468.
- [8] A. Weber, R. Mainz, T. Unold, S. Schorr, H.-W. Schock, In-situ XRD on formation reactions of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *Phys. Status Solidi C*. 6 (2009) 1245–1248.
- [9] P.W. Atkins, J. De Paula, *Physical chemistry for the life sciences*, 2nd ed, W.H. Freeman and Co. ; Oxford University Press, New York : Oxford, 2011.
- [10] R.D. Tomlinson, Fabrication of CuInSe_2 single crystals using melt-growth techniques, *Sol. Cells*. 16 (1986) 17–26.
- [11] I.V. Dudchak, L.V. Piskach, Phase equilibria in the Cu_2SnSe_3 – SnSe_2 – ZnSe system, *J. Alloys Compd.* 351 (2003) 145–150.
- [12] S. Chen, A. Walsh, X.-G. Gong, S.-H. Wei, Classification of Lattice Defects in the Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Earth-Abundant Solar Cell Absorbers, *Adv. Mater.* 25 (2013) 1522–1539.
- [13] JCPDS 00-026-0575, n.d.
- [14] JCPDS 00-052-0868, n.d.
- [15] L.R.B. Elton, D.F. Jackson, X-Ray Diffraction and the Bragg Law, *Am. J. Phys.* 34 (1966) 1036–1038.

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs

- [16] I.D. Olekseyuk, I.V. Dudchak, L.V. Piskach, Phase equilibria in the Cu_2S – ZnS – SnS_2 system, *J. Alloys Compd.* 368 (2004) 135–143.
- [17] S. Das, R.M. Krishna, S. Ma, K.C. Mandal, Single phase polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ grown by vertical gradient freeze technique, *J. Cryst. Growth.* 381 (2013) 148–152.
- [18] I.D. Olekseyuk, L.D. Gulay, I.V. Dydchak, L.V. Piskach, O.V. Parasyuk, O.V. Marchuk, Single crystal preparation and crystal structure of the $\text{Cu}_2\text{Zn/Cd,Hg/SnSe}_4$ compounds, *J. Alloys Compd.* 340 (2002) 141–145.
- [19] S. Das, K.C. Mandal, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Photovoltaic Absorber Grown by Vertical Gradient Freeze Technique, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013) 125502.
- [20] H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui, T. Takizawa, 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), *J. Cryst. Growth.* 208 (2000) 416–422.
- [21] M. Wojdyr, *Fityk*: a general-purpose peak fitting program, *J. Appl. Crystallogr.* 43 (2010) 1126–1128.
- [22] M. Tsega, D.-H. Kuo, The performance of the donor and acceptor doping in the Cu-rich $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bulks with different Zn/Sn ratios, *Solid State Commun.* 164 (2013) 42–46.
- [23] H. Katagiri, N. Ishigaki, T. Ishida, K. Saito, Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Prepared by Vapor Phase Sulfurization, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 500–504.
- [24] N. Nakayama, K. Ito, Sprayed films of stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, *Appl. Surf. Sci.* 92 (1996) 171–175.
- [25] T. Tanaka, T. Sueishi, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, K.M. Yu, W. Walukiewicz, Existence and removal of Cu_2Se second phase in coevaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 053522.
- [26] A. Nagaoka, R. Katsube, S. Nakatsuka, K. Yoshino, T. Taniyama, H. Miyake, K. Kakimoto, M.A. Scarpulla, Y. Nose, Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ single crystal grown by traveling heater method, *J. Cryst. Growth.* 423 (2015) 9–15.
- [27] A. Nagaoka, M.A. Scarpulla, K. Yoshino, Na-doped $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystal grown by traveling-heater method, *J. Cryst. Growth.* 453 (2016) 119–123.
- [28] D.M. Bishop, B.E. McCandless, R. Haight, D.B. Mitzi, R.W. Birkmire, Fabrication and Electronic Properties of CZTSe Single Crystals, *IEEE J. Photovolt.* 5 (2015) 390–394.
- [29] R.L. Petritz, Theory of Photoconductivity in Semiconductor Films, *Phys. Rev.* 104 (1956) 1508–1516.
- [30] J. Ma, Y. Wang, F. Ji, X. Yu, H. Ma, UV–violet photoluminescence emitted from $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ thin films at different temperature, *Mater. Lett.* 59 (2005) 2142–2145.

Elaboration et caractérisation des cristaux massifs

- [31] M. Zubair Ansari, N. Khare, Thermally activated band conduction and variable range hopping conduction in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 025706.
- [32] S.M. Wasim, C. Rincón, G. Marín, R. Márquez, Electrical conduction in ordered defect compounds, *J. Phys. Chem. Solids.* 64 (2003) 1627–1632.
- [33] S. Chen, J.-H. Yang, X.G. Gong, A. Walsh, S.-H. Wei, Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, *Phys. Rev. B.* 81 (2010) 245204.
- [34] A. Nagoya, R. Asahi, R. Wahl, G. Kresse, Defect formation and phase stability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic material, *Phys. Rev. B.* 81 (2010) 113202.
- [35] M. Hamdi, B. Louati, A. Lafond, C. Guillot-Deudon, B. Chrif, K. Khirouni, M. Gargouri, S. Jobic, F. Hlel, Structural and electrical properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_4$ ($x=0$, $x=0.5$) materials for photovoltaic applications, *J. Alloys Compd.* 620 (2015) 434–441.
- [36] V. Kosyak, M.A. Karmarkar, M.A. Scarpulla, Temperature dependent conductivity of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 263903.
- [37] J. Márquez-Prieto, M.V. Yakushev, I. Forbes, J. Krustok, P.R. Edwards, V.D. Zhivulko, O.M. Borodavchenko, A.V. Mudryi, M. Dimitrievska, V. Izquierdo-Roca, N.M. Pearsall, R.W. Martin, Impact of the selenisation temperature on the structural and optical properties of CZTSe absorbers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 152 (2016) 42–50.
- [38] M. Grossberg, J. Krustok, K. Timmo, M. Altosaar, Radiative recombination in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ monograins studied by photoluminescence spectroscopy, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 2489–2492.
- [39] B.I. Shklovskii, A.L. Efros, A General Description of Hopping Conduction in Lightly Doped Semiconductors, in: *Electron. Prop. Doped Semicond.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1984.
- [40] F. Seitz, On the Mobility of Electrons in Pure Non-Polar Insulators, *Phys. Rev.* 73 (1948) 549–564.
- [41] P.P. Debye, E.M. Conwell, Electrical Properties of N -Type Germanium, *Phys. Rev.* 93 (1954) 693–706.
- [42] F.J. Blatt, Scattering of carriers by ionized impurities in semiconductors, *J. Phys. Chem. Solids.* 1 (1957) 262–269.
- [43] S.S. Li, Scattering Mechanisms and Carrier Mobilities in Semiconductors, in: S.S. Li (Ed.), *Semicond. Phys. Electron.*, Springer New York, New York, NY, 2006: pp. 211–245.

CHAPITRE IV

*Applications aux
cellules solaires :
Simulation numérique,
Résultats et discussions*

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique, Résultats et discussions

IV.1 Introduction

Comme les cellules solaires sont des composants électroniques reposant sur l'effet photoélectrique découvert en 1830 par Alexandre Edmond Becquerel, elles reçoivent un intérêt intensif de la part de la communauté scientifique. La recherche que leur est accordée se focalise aussi bien sur leurs performances que sur leurs fabrications. Bien que la majorité du besoin énergétique mondiale soit satisfaite par les énergies fossiles, il est cependant prévu que l'énergie solaire prenne une part de plus en plus importante et qu'elle puisse atteindre 35% de la production d'électricité obtenu par les technologies renouvelables d'ici 2050 [1]. Théoriquement, l'énergie solaire serait capable de subvenir aux besoins énergétiques mondiaux pour autant que son approvisionnement soit optimal. Une multitude de technologies photovoltaïques existe et tente à prouver ses potentiels en termes de rendement énergétique de conversion. La figure (VI.1) présente l'ensemble de ces technologies en exposant l'évolution de leurs taux de conversion [2]. On distingue en losange rouge plein les taux obtenus par les cellules solaires à base de CZTSSe avec un record détenu par l'industrie IBM à 12.6% [3].

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique, Résultats et discussions

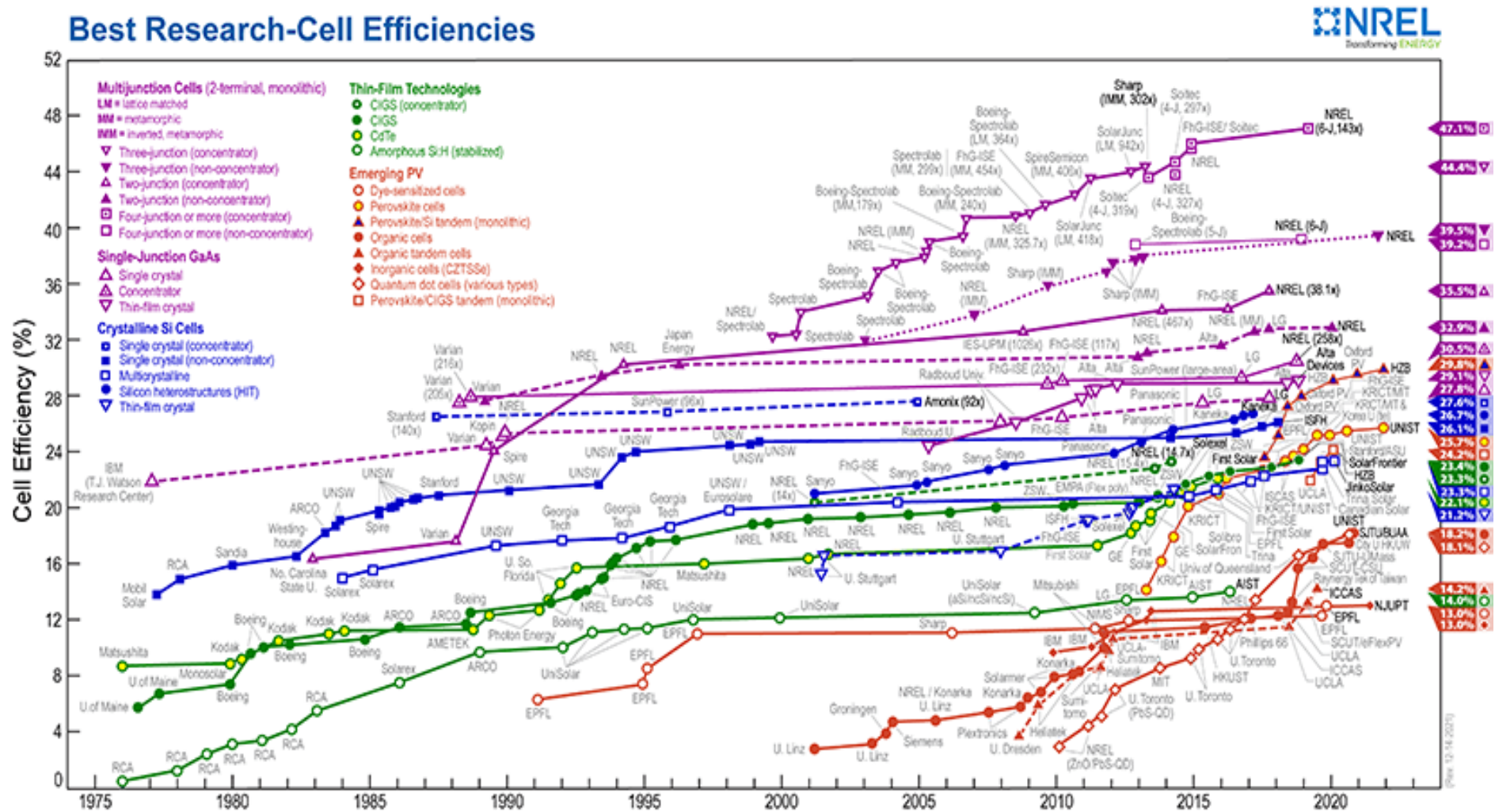


Figure IV.1: Evolution de rendement des différentes technologies photovoltaïques [2].

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique; Résultats et discussions

L'étude bibliographique entamée sur ce matériau a révélé son potentiel très prometteur pour des applications aux cellules solaires photovoltaïques en couches minces. Son gap optique optimal dans le domaine du visible et son fort coefficient d'absorption optique, font de lui un semiconducteur très attractif dans les filières photovoltaïques en couches minces. À cela, s'ajoute l'abondance et la non toxicité de ces éléments constitutifs, qui le défini comme un composé économique et respectueux de l'environnement. En effet, les cellules solaires à base de CZTSSe tentent d'émerger pour autant concurrencer les performances des différentes cellules de la filière en couches minces. Toutefois, afin d'attirer l'attention de la production au niveau industriel, les performances de ces cellules doivent être améliorées d'avantage. Dans ce contexte, nous avons opté à l'application de CZTSSe dans une cellule solaire à profil graduel. Pour ce faire, l'outil numérique SCAPS-1D est utilisé pour pouvoir simuler la structure désirée et voir l'effet du modèle graduel sur les performances de la cellule par rapport à la cellule classique à base de CZTS/Se.

IV.2 Utilité de la simulation numérique

L'outil informatique peut s'avérer intéressant pour étudier des variations au sein d'un dispositif lorsque la reproduction expérimentale se révèle être couteuse et prendre du temps. Au moyen d'une simulation, il est alors possible de balayer un champ de paramètre plus rapidement afin de pouvoir orienter l'étude expérimentale. En outre, La complexité des mécanismes physiques à l'intérieur des dispositifs photovoltaïques rend la simulation numérique un outil essentiel pour l'optimisation de différentes grandeurs caractéristiques d'une cellule solaire. Toutefois, la variété des matériaux et des mécanismes physiques rend la sélection de l'outil numérique de simulation approprié difficile. La modélisation numérique des dispositifs à semiconducteur est basée sur la résolution simultanée de l'équation de Poisson et des équations de continuité pour les électrons et les trous. Notre choix s'est, donc, porté sur la simulation utilisant le logiciel SCAPS-1D (Solar Cell Capacitance Simulator one Dimension), approprié à ce type de modélisation.

IV.3 Aperçu sur le simulateur numérique SCAPS-1D

SCAPS est un logiciel à application sous Windows, il a été développé au département des systèmes électroniques et d'information (ELIS) de l'université de Gent en Belgique par Marc Burgelman *et al.* pour simuler les caractéristiques électriques et optiques des cellules solaires à hétérojonctions et en couches minces. Il a été testé sur des cellules solaires à base de

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique, Résultats et discussions

CdTe et de CIGS. Le logiciel est basé sur la résolution des trois équations fondamentales qui gouvernent les semiconducteurs, à savoir : l'équation de Poisson et les équations continuité des électrons et des trous:

$$-\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_{sc}} (N_D + p + N_A - n) \quad (\text{IV.1})$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n - \frac{\Delta n}{\tau_n} + \mu_n \left(\xi \frac{\partial n}{\partial x} + n \frac{\partial \xi}{\partial x} \right) + D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (\text{IV.2})$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - \frac{\Delta p}{\tau_p} + \mu_p \left(\xi \frac{\partial p}{\partial x} + p \frac{\partial \xi}{\partial x} \right) + D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \quad (\text{IV.3})$$

Avec : ψ est le potentiel électrostatique, ξ le champ électrique, q la charge électrique, n , p les concentrations des porteurs libres, N_A , N_D les densités des donneurs et des accepteurs ionisés, μ_n , μ_p , D_n , D_p et G_n , G_p sont les mobilités, les coefficients de diffusion et de génération des électrons et des trous, τ_n , τ_p les durée de vie des électrons et des trous, respectivement. ϵ_0 et ϵ_{sc} les permittivités du vide et celle du semiconducteur.

Cependant, plusieurs options additionnelles doivent être réunies dans le simulateur numérique. Il doit être capable de prendre en compte : la présence de plusieurs couches dans la cellule, le phénomène de recombinaison à l'interface des couches introduit par les discontinuités dans les bandes d'énergies (E_C et E_V). Il doit traiter correctement le problème de recombinaison et les centres de génération-recombinaison dans les états profonds dans le volume des couches. Il doit être aussi capable de calculer et de simuler des caractéristiques électro-optiques effectuées généralement sur les cellules solaires en couches minces, non seulement la caractéristique $J(V)$, mais également le rendement quantique $QE(\%)$ et les mesures de capacité $C(V)$ et $C(f)$. Enfin, il doit fournir la convergence au moins pour les structures les plus communes des cellules en couches minces. Toutes ces options sont mises en application dans le programme de simulation SCAPS.

L'ensemble des fenêtres des différents paramètres dont le logiciel a besoin pour résoudre l'ensemble des équations de transport et de continuité avec les conditions aux limites est représenté sur la figure (IV.2).

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique, Résultats et discussions

The image shows the SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulation Program) interface. It is divided into several sections:

- Working point:** Temperature (K) set to 300.00, Voltage (V) set to 0.0000, Frequency (Hz) set to 1.000E+6, and Number of points set to 5.
- Series resistance:** Rs set to 6.00E+0 Ohm.cm².
- Shunt resistance:** Rsh set to 6.80E+3 S/cm², Gsh set to 1.47E-4.
- Action list:** Buttons for Load Action List, Save Action List, Load all settings, and Save all settings.
- Illumination:** Dark and Light buttons, with Light selected.
- G(x):** From internal SCAPS calculation and Read from file.
- Light source for internal G(x) calculation:** Spectrum file set to \Program Files\SCAPS 3.0.02\spectrum\AM1_5G 1 sun.spe, Illuminated side set to right (n-side), Incident (bias) light power set to 1000.0 W/m², Spectrum cut off? set to no, Shortwavel. (nm) set to 0.0, Long wavel. (nm) set to 2000.0, Neutral Dens. set to 0.0000, Transmission (%) set to 100.000, sun or lamp set to sun, after cut-off set to 1000.00, and after ND set to 1000.00.
- External file to read G(x) from:** Generation file: Select, Ideal Light Current in file (mA/cm²) set to 20.0000, Attenuation (%) set to 100.00, and Ideal Light Current in cell (mA/cm²) set to 0.0000.
- Action:** Checkboxes for Current voltage, Capacitance voltage, Capacitance frequency, and Spectral response. Number of points set to 41, increment (V) set to 0.0200, increment (V) set to 0.0200, points per decade set to 5, and increment (nm) set to 10.
- Set problem:** loaded definition file: CZTSe with 1 defect def, OK.
- Calculate:** single shot, batch, recorder, and execute script buttons.
- Results of calculations:** EB, G,R, AC, I-V, C-V, C-f, QE buttons.
- Recorder results:** Recorder results button.
- Script graphs:** Script graphs button.
- Script variables:** Script variables button.
- Save all simulations:** Save all simulations button.
- Clear all simulations:** Clear all simulations button.
- SCAPS info:** SCAPS info button.
- Quit:** Quit button.

Figure IV.2 : Panneau de démarrage de SCAPS.

Pour créer la cellule à simuler on ouvre le panneau d'action en cliquant sur le bouton “Set problem”, sur lequel on introduit les différentes couches de la cellule désirée en attribuant un nom à chacune, ou bien on peut charger la cellule en allant à la commande “Load”.

The image shows the 'Set problem' panel in SCAPS. It includes the following elements:

- Layers:** A list of layers including left contact, p-CZTSe, n-CdS, n-ZnO, add layer, and right contact.
- Internal R and T at front:** R set to 0.100000, T set to 9.000E-1.
- Interfaces:** A list of interfaces.
- illuminated from:** right (n-side) and left (p-side) buttons, with right (n-side) selected.
- Diagram:** A schematic diagram of the solar cell structure showing the left contact back, right contact front, and the layers in between. Light is shown incident on the right contact front.
- numerical settings:** A button to access numerical settings.
- Problem file:** c:\Users\LENOVO\Desktop\simulation 2022\CZTSe with 1 defect def, last saved: 8-2-2022 at 9:29:19.
- Remarks (edit here):** SCAPS version 3.0.02, 27-5-2011, ELIS - UGent: Problem definition file last saved by SCAPS: 08-02-2022 at 09:29:19.
- Buttons:** new, load, save, cancel, and OK buttons.

Figure IV.3 : Panneau d'action pour créer la cellule à simuler.

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique, Résultats et discussions

Après avoir créé la cellule et introduit les paramètres physiques de chaque couche, on indique les circonstances dans lesquelles la simulation est effectuée (spécification du point de fonctionnement) sous la partie “working point” du panneau de démarrage. Ainsi, on choisit les caractéristiques à simuler $I(V)$, $C(V)$, $C(f)$ et $QE(\lambda)$, en ajustant également les pas et les valeurs initiales et finales des grandeurs, sous la partie “Action”. On lance la simulation en cliquant sur le bouton “Calculate : single shot”, puis on collecte les résultats et les courbes de la simulation.

IV.4 Géométrie de la cellule simulée

Généralement, Dans une cellule solaire classique, l'énergie de gap du matériau absorbeur est optimisée par l'échange entre un courant élevé pour un faible E_g et une haute tension pour un E_g élevé. Afin d'augmenter davantage le rendement, il est possible de mettre en évidence la composition graduelle de l'énergie de gap $E_g(y)$ et de la plupart des autres propriétés tout au long de l'épaisseur de la cellule. Ceci peut être achevé en utilisant un absorbeur à profil graduel. La question en jeu est d'augmenter la tension de circuit ouvert V_{co} , tout en maintenant la valeur du courant de court-circuit J_{cc} , en réalisant un profil de bande interdite $E_g(y)$ bien adapté. K. Woo *et al.* [4] ont rapporté qu'une augmentation de J_{cc} et moins de limitation de V_{co} sont attribuées à l'effet du gradient de la bande interdite induit par le gradient de Se dans la couche absorbante CZTS. Dans cette perspective, nous avons simulé une structure de la cellule solaire à base de CZTS, avec un gradient de composition le long de l'épaisseur de la couche absorbante, comme montrée sur la figure (IV.4).

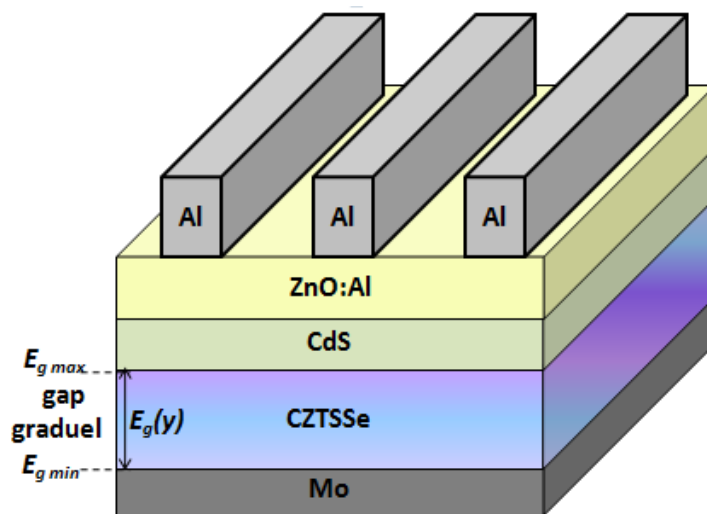


Figure IV.4 : Structure de la cellule simulée.

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique, Résultats et discussions

La structure de la cellule solaire est constituée de :

- ✧ Un contact arrière à base du molybdène (Mo);
- ✧ Une couche absorbante du CZTSSe à profil graduel, d'épaisseur 2.5 μm ;
- ✧ Une couche tampon à base du matériau CdS, d'épaisseur 50 nm;
- ✧ Une couche fenêtre à base du matériau (ZnO:Al), d'épaisseur 100 nm;
- ✧ Un contact avant à base d'Al.

Le model graduel est obtenu par variation du rapport $S/(S+Se)$. Le gap du $\text{CZTS}_{1-y}\text{Se}_y$ varie donc de 1 eV (pour le CZTSe) à 1.5 eV (pour le CZTS) linéairement quand y varie de 1 à 0.

IV.5 Paramètres utilisés dans le logiciel de simulation

Les paramètres de la couche tampon (CdS) et de la couche d'oxyde transparent conducteur ZnO:Al utilisés dans la simulation sont des valeurs standards. Cependant, les paramètres de la couche absorbante (CZTS/CZTSe) sont tirés des travaux publiés (E_g , χ_e , ε , μ_n , μ_p) ou bien calculés (N_C , N_V). Les paramètres de la couche absorbante calculés sont les densités effectives des états des électrons et des trous. Ces dernières sont données par les relations suivantes :

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e K T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{IV. 4})$$

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h K T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{IV. 5})$$

Où h : constante de Planck, K : constante de Boltzmann, T : Température, m_e/m_h : masse effectives des électrons/trous données en facteur de m_0 (masse au repos).

Avec:

$$m_i = (m_{iL} m_{iT}^2)^{1/3} \quad i: (e, h) \quad (\text{IV. 6})$$

Les masses transversales et longitudinales de chaque matériau sont tirés des références comme indiquées sur le tableau (IV.1).

	CZTS [5]	CZTSe [5]	CdS [6]
m_e/m_0	0.2	0.058	0.16
m_h/m_0	0.37	0.17	0.59
N_C	2.18×10^{18}	3.53×10^{17}	1.6×10^{18}
N_V	5.66×10^{18}	1.81×10^{18}	1.13×10^{19}

Tableau IV.1: Paramètres calculés des différentes couches.

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique, Résultats et discussions

Pour simuler la structure proposée, le rayonnement solaire AM 1.5G a été employé en tant que source d'éclairage, correspondant à une puissance de 1000 W/m². La réflexion au niveau des contacts avant et arrière a été fixée à 0,1. Les autres paramètres requis pour chaque couche sont donnés dans le tableau (IV.2).

Paramètres de contacts avant et arrière					
Paramètres		Symbole	Avant	Arrière [7]	
Travail de sortie		Φ_b (eV)	4.45	5.2	
Vitesse de recombinaison (électrons)		S_e	10^7	10^5	
Vitesse de recombinaison (trous)		S_h	10^7	10^7	
Paramètres de différentes couches de la cellule					
Couche		ZnO: Al	CdS	CZTS	CZTSe
Paramètres	Symbole (unité)				
épaisseur	W (μm)	0.1	0.05	2.5	2.5
Permittivité	ϵ_r	9	10	10	13.6
Bande interdite	E_g (eV)	3.30	2.4	1.45	1
Affinité électronique	χ_e (eV)	4.45	4.2	4.47	4.37
Densité effective des états des électrons	N_C (cm ⁻³)	2.2×10^{18}	1.6×10^{18}	2.18×10^{18}	3.53×10^{17}
Densité effective des états des trous	N_V (cm ⁻³)	1.8×10^{19}	1.13×10^{19}	5.66×10^{18}	1.81×10^{18}
Mobilité des électrons	μ_e (cm ² /Vs)	100	330	100	100
Mobilité des trous	μ_h (cm ² /Vs)	25	48	25	25
Densité des électrons	N_D (cm ⁻³)	10^{18}	10^{17}	10	10
Densité des trous	N_A (cm ⁻³)	10	10	10^{15}	2.8×10^{16}

Tableau IV.2 : Paramètres de la simulation des différentes couches.

IV.5.1 Paramètres des défauts

En outre des données tirées des travaux publiés, nous avons pris en considération nos résultats expérimentaux relatifs aux états de défauts. De ce fait, l'ensemble des paramètres des défauts présents dans la structure simulée est résumé dans le tableau (IV.3).

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique; Résultats et discussions

Couche	Etats des défauts				
	CdS	CZTS		CZTSe	
Concentration de défauts $N_t(\text{cm}^{-3})^*$	N : 1.77×10^{17}	A : 10^{13}	A : 10^{14}	A : 10^{14}	A : 10^{14}
Ecart standard (eV)	1.2	0.035	0.160	0.048	0.160
Section efficace de capture des électrons (cm^2)	10^{-13}	2×10^{-14} [8]	2×10^{-14}	10^{-14}	2×10^{-14}
Section efficace de capture des trous (cm^2)	10^{-13}	10^{-17} [8]	6×10^{-17}	10^{-17}	4×10^{-17}

* N : neutre, A : accepteur

Tableau IV.3: Paramètres des défauts des différentes couches.

IV.5.2 Paramètres optiques des couches absorbeurs

Le coefficient d'absorption peut être introduit soit à partir d'un model ou bien à partir d'un fichier de données, obtenu à partir des mesures expérimentales. Tel que le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda)$ est donné par :

$$\alpha(\lambda) = \left(\frac{A}{h\nu} \right) \sqrt{(h\nu - E_g)} \quad (\text{IV. 7})$$

Où A est un constant qui dépend des masses effectives des électrons et des trous. Les courbes donnant la variation du coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie de photons ($h\nu$) du CZTS et CZTSe sont représentées sur les figures (IV.5) [9].

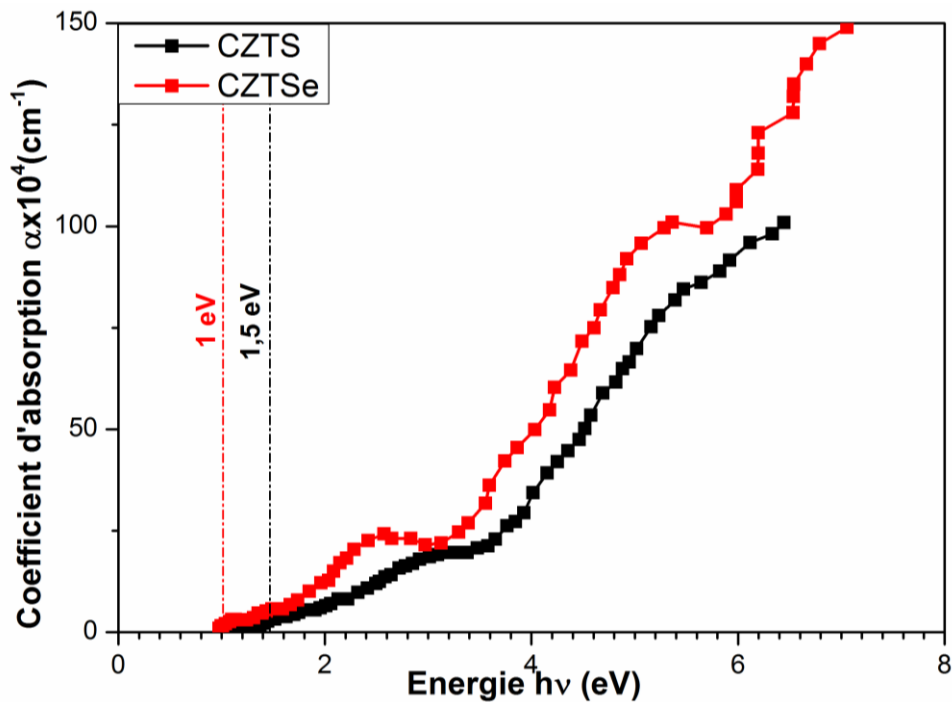


Figure IV.5: Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de photons.

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique, Résultats et discussions

Par discrétisation des courbes du coefficient d'absorption, on obtient les fichiers de données nécessaires qu'on introduira dans le logiciel de simulation. Pour être reconnu par SCAPS-1D, les fichiers de l'absorption créés doivent porter l'extension (.abs).

IV.5.3 Paramètres relatifs aux recombinaisons

Il a été établi que la limitation du rendement des cellules solaires à base des chalcopyrites est due essentiellement aux effets majeurs des recombinaisons [10]. Ainsi, les rendements limités des cellules solaires à base de CZTSSe sont reliés aux faibles valeurs de la tension en circuit ouvert V_{CO} qui est dû aux pertes importantes par recombinaison [11–13]. Par conséquent, il est impératif de mettre en évidence les mécanismes de recombinaison dans la simulation. Selon P. Bhattacharya [14], le coefficient de recombinaison radiative B_r dépend de la largeur et de la nature de la bande interdite du semiconducteur direct ou indirect. Pour les semiconducteurs à gap direct, le coefficient B_r varie entre 10^{-11} - 10^{-9} cm^3s^{-1} . Il a été estimé que la valeur de B_r est de 5×10^{-9} cm^3s^{-1} , tandis que la valeur du coefficient Auger des électrons et trous est 10^{-29} cm^6s^{-1} [7].

IV.6 Résultats et discussions

IV.6.1 Simulation des cellules de base CZTS et CZTSe

L'intérêt majeur de l'utilisation d'une couche absorbante de CZTS ayant un profil à composition graduelle est d'améliorer davantage le rendement des cellules kesterite. Dans ce cadre, et afin de distinguer l'impact du concept adapté sur les performances de la cellule, il est utile de simuler une cellule à conception classique. Pour ce faire, nous avons entamé la simulation des deux cellules à base de CZTS et CZTSe.

IV.6.1.1 Diagramme énergétique

Lorsque deux semiconducteurs sont mis en contact, il apparaît un transfert d'électrons du semiconducteur ayant le plus fort niveau de Fermi vers le semiconducteur ayant le niveau le plus faible, de façon à réaliser l'alignement de ces niveaux. Cet échange s'effectue au voisinage de la jonction et fait apparaître une charge d'espace à laquelle est associée une barrière de potentiel qui arrête la diffusion des porteurs de charge et définit l'état d'équilibre. L'alignement des niveaux de Fermi crée des discontinuités dans la bande de conduction et dans la bande de valence ΔE_C et ΔE_V , respectivement. Ces dernières sont données par :

$$\Delta E_C = \Delta \chi \quad (\text{IV.8})$$

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique, Résultats et discussions

$$\Delta E_V = \Delta E_g - \Delta \chi \quad (IV.9)$$

Où $\Delta \chi$ et ΔE_g représentent les différences des affinités électroniques et du gap de la bande interdite, respectivement.

L'alignement des bandes à l'interface absorbeur/couche tampon affecte fortement la tension V_{CO} . L'alignement dans la bande de conduction détermine si la discontinuité est un pic de type "spike" ou un "cliff". Un "spike" à l'interface entrave la recombinaison, tandis que le type "cliff" entraîne une recombinaison plus élevée ce qui se traduit par une faible tension V_{CO} . Néanmoins, la hauteur du "spike" doit être optimale, sinon il se forme une barrière qui empêche le transfert des électrons de la couche absorbante vers la couche tampon, réduisant ainsi la densité de courant et le facteur de remplissage (FF). Les discontinuités qui apparaissent dans nos cellules sont illustrées sur la figure (IV.6). Les discontinuités dans la bande de conduction sont de type "spike", tandis que les discontinuités qui apparaissent dans la bande de valence sont de type "cliff".

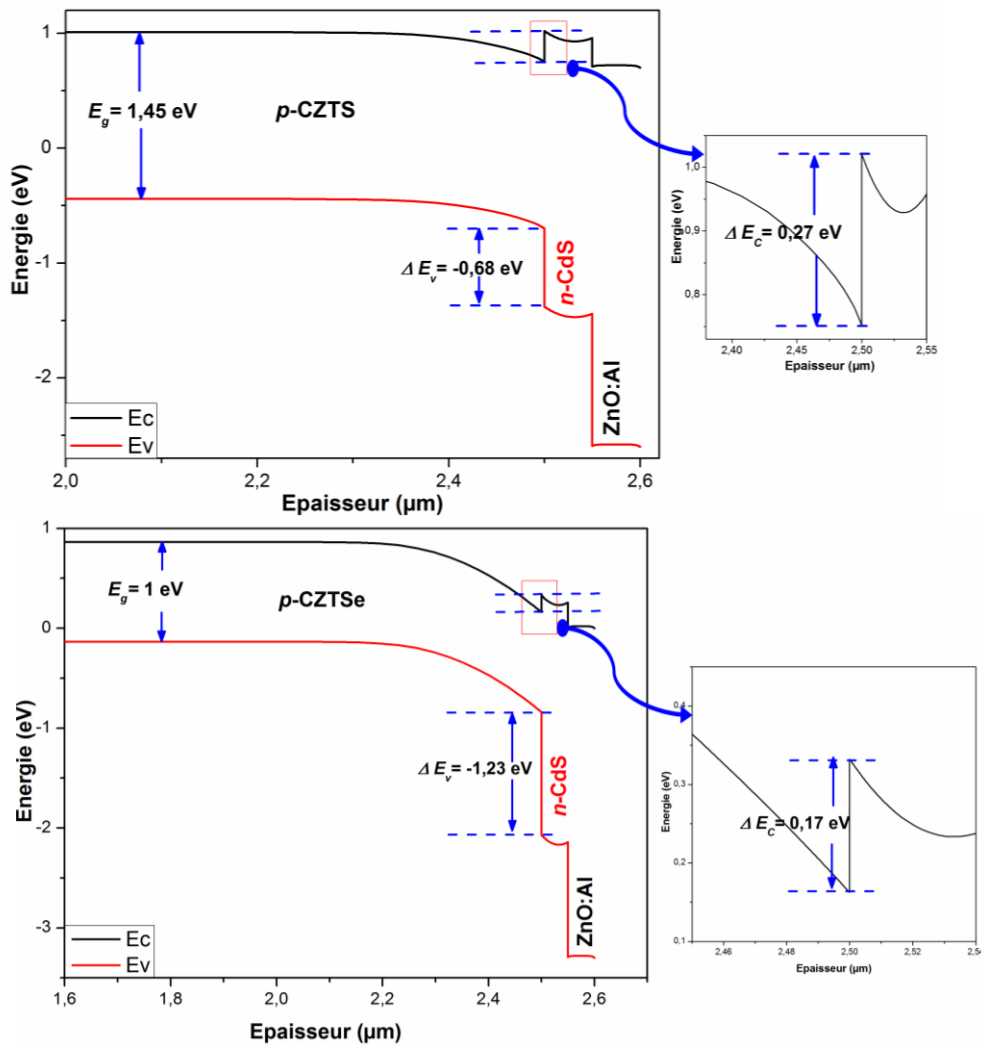


Figure IV.6: Diagramme énergétique des cellules à base de CZTS et de CZTSe.

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique, Résultats et discussions

Les discontinuités du niveau E_C qui apparaissent à l'interface CZTS/CdS et CZTSe/CdS sont calculées à partir de la relation (IV.8), et sont de 0.27 eV et 0.17 eV, respectivement. Ces valeurs sont situées dans la gamme optimale (0.1- 0.45 eV) pour des cellules atteignant les meilleurs rendements [15–17]. De même, les valeurs des discontinuités dans les bandes de valence sont calculées et sont de -0.68 eV et -1.23 eV pour CZTS et CZTSe, respectivement. Ces valeurs sont négatives, ce qui garantit qu'aucun transfert de trous vers la couche tampon ne se produit.

IV.6.1.2 Paramètres photovoltaïques des cellules simulées

La caractéristique $J(V)$ obtenu par simulation est représentée sur la figure (IV.7).

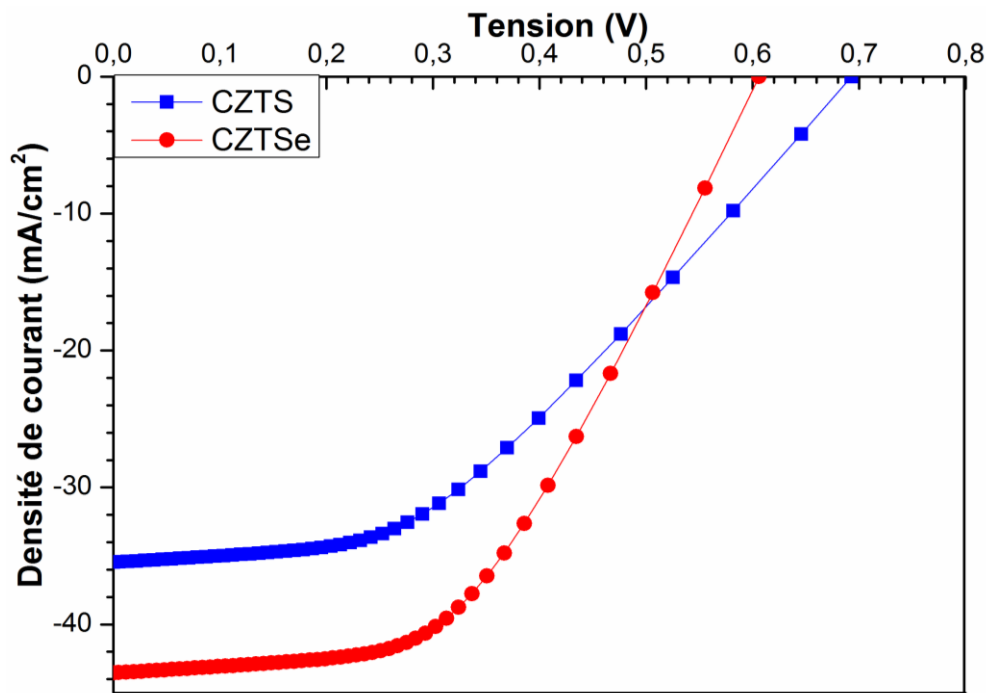


Figure IV.7 : Caractéristique $J(V)$ des cellules simulées.

La simulation effectuée montre un rendement de 10.03% dans le cas de la cellule à base de l'absorbeur CZTS. Tandis que, pour la cellule à base de l'absorbeur CZTSe un rendement de 12.86 est obtenu. Cette limitation du rendement est due aux faibles valeurs de la résistance shunt. La cellule à base de CZTS montre de faibles valeurs du courant de court-circuit J_{CC} et du facteur de forme FF qui sont de 35.46 mA/cm^2 et 40.81 %, respectivement, par rapport aux valeurs de 43.54 mA/cm^2 et 48.67 pour la cellule CZTSe. Ce résultat est prévu en raison de la haute barrière générée par le décalage des bandes (0.27 eV) et qui limite le transfert des

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique, Résultats et discussions

électrons de la couche absorbante CZTS à la couche tampon.

Les paramètres photovoltaïques obtenus de la simulation sont résumés dans le tableau suivant :

	$V_{co}(V)$	$J_{CC} (mA/cm^2)$	$FF (%)$	$\eta (%)$
CZTS	0.693	35.46	40.79	10.03
CZTSe	0.607	43.542	48.67	12.86

Tableau IV.4: Paramètres photovoltaïques des deux cellules.

IV.6.2 Simulation de la cellule à profil graduel (CZTSSe)

IV.6.2.1 Profil de la couche absorbante à composition graduelle

Le gap à composition graduelle de la cellule est obtenu par la variation du rapport $S/(S+Se)$ de l'absorbeur $CZTS_{1-y}Se_y$. Ce dernier est gradué du bas avec le plus petit rapport $S/(S+Se)$ qui correspond au CZTSe, jusqu'en haut avec le plus grand rapport qui correspond au CZTS.



Figure IV.8: Profil de la couche absorbante à composition graduelle.

Plusieurs lois gouvernant la composition graduelle $Y(x)$ de la couche sont implémentés sous SCAPS : uniforme, linéaire, parabolique, exponentielle, etc. Ces lois et leurs différents paramètres peuvent être introduits au moyen de la fenêtre du modèle graduel. La loi linéaire

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique, Résultats et discussions

est la plus adaptée et la plus simple [18]. De ce fait, nous avons adopté cette loi dans notre travail, tel que la composition est de Y pour chaque position x avec $0 < Y(x) < 1$. Deux colonnes des deux matériaux apparaissent sur la fenêtre du logiciel pour introduire les différents paramètres: colonne du matériau A pur pour $Y = 0$ (CZTS) et une autre colonne pour le matériau B pur pour $Y = 1$ (CZTSe). La variation du gap de la couche absorbante est donnée par la relation :

$$E_g(y) = yE_g(\text{CZTS}) + (1 - y)E_g(\text{CZTSe}) - by(1 - y) \quad (\text{IV.10})$$

Où b est un paramètre d'ajustement appelé "bowing parameter" tel que $b = 0,1$ eV. Le profil du gap à composition graduelle en fonction de la composition adopté par SCAPS est représenté sur la figure (IV.9).

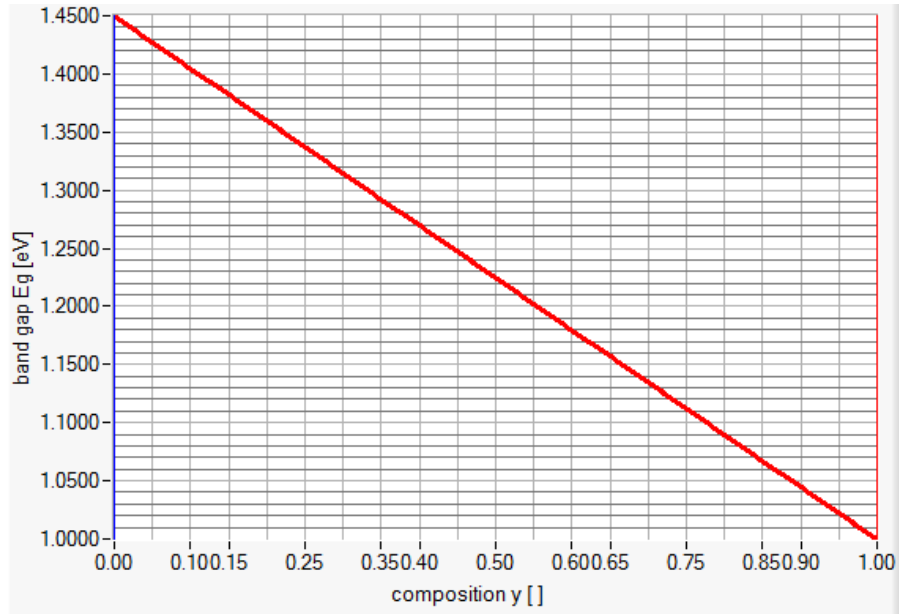


Figure IV.9: Profil du gap à composition graduelle.

Il faut noter qu'en mettant en œuvre un profil à composition graduelle, non seulement le gap $E_g(y)$, mais presque tous les autres propriétés des matériaux deviennent graduelles, y compris le coefficient d'absorption optique $\alpha(y)$. L'outil de simulation doit, donc, prendre en évidence la dépendance de l'absorption avec la composition. Pour calculer l'absorption optique en fonction de longueur d'onde des différentes compositions $\alpha(y, \lambda)$ entre le matériau A pur ($y=0$) ayant une absorption $\alpha_A(\lambda)$, et le matériau B pur ($y=1$) ayant une absorption $\alpha_B(\lambda)$, SCAPS utilise l'algorithme développé par M.Burgelman *et al.*[19], qui consiste à :

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique, Résultats et discussions

- i. Déterminer les longueurs d'onde de coupure λ_{gA} et λ_{gB} de matériaux purs,
- ii. Déterminer les longueurs d'onde caractéristiques λ_{0A} et λ_{0B} dans la gamme proche UV. Généralement, les courbes $\alpha(\lambda)$ ont un pic max dans le proche UV, sinon on prend une valeur arbitraire de λ_{0A} et λ_{0B} .
- iii. Déterminer la longueur d'onde de coupure λ_g du matériau à composition y en utilisant l'équation (IV.10) et l'équation $\lambda_g = 1240/E_g(y)$.
- iv. Le pic de longueur d'onde d'UV est calculé par interpolation linéaire entre λ_{0A} et λ_{0B} .
- v. Evaluation de α_A et α_B aux longueurs d'onde λ_A et λ_B données par :

$$\lambda_A = \frac{\lambda_{gA}(\lambda - \lambda_0) + \lambda_{0A}}{\lambda_g - \lambda_0} ; \quad \lambda_B = \frac{\lambda_{gB}(\lambda - \lambda_0) + \lambda_{0B}}{\lambda_g - \lambda_0} \quad (\text{IV.11})$$

- vi. Une moyenne logarithmique pondérée entre les deux estimations de α_A et α_B permet de remonter à $\alpha(y, \lambda)$:

$$\text{Log } \alpha(y, \lambda) = (1 - y) \log \alpha_A(\lambda_A) + y \cdot \log \alpha_B(\lambda_B) \quad (\text{IV.12})$$

La figure (IV.10) représente l'absorption optique $\alpha(y, \lambda)$ tel qu'évaluée par SCAPS de la couche absorbante à base CZTSSe à profil graduel.

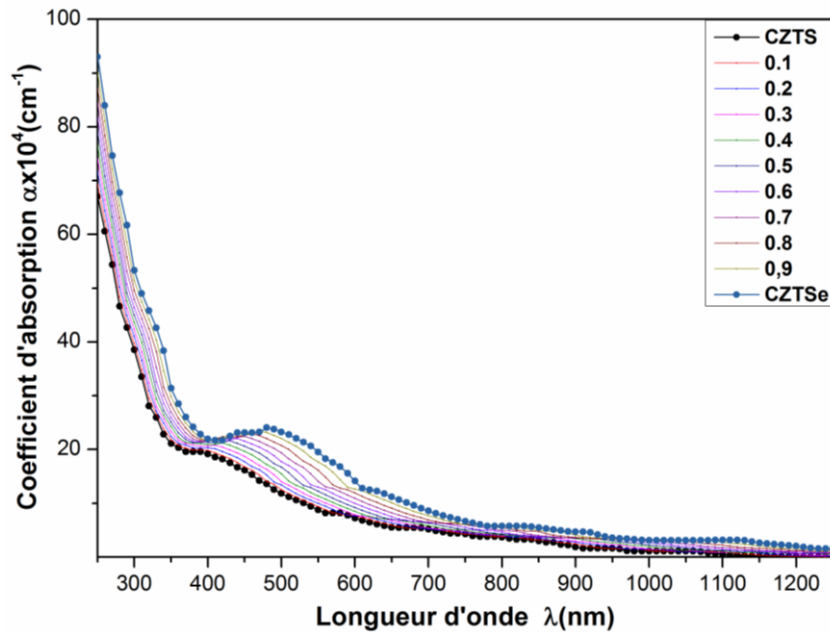


Figure IV.10: Absorption optique de la couche absorbante CZTSSe à profil graduel.

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique, Résultats et discussions

IV.6.2.2 Diagramme énergétique

L'absorbeur $\text{CZTS}_{1-y}\text{Se}_y$ est à gap graduel avec $S/(S+\text{Se})=0$ en bas et $S/(S+\text{Se})=1$ en haut, l'interface absorbeur/couche tampon est alors CZTS/CdS. Les valeurs des discontinuités à l'interface sont identiques à celles de la cellule à base de CZTS. Le diagramme énergétique de la cellule est représenté sur la figure (IV.11).

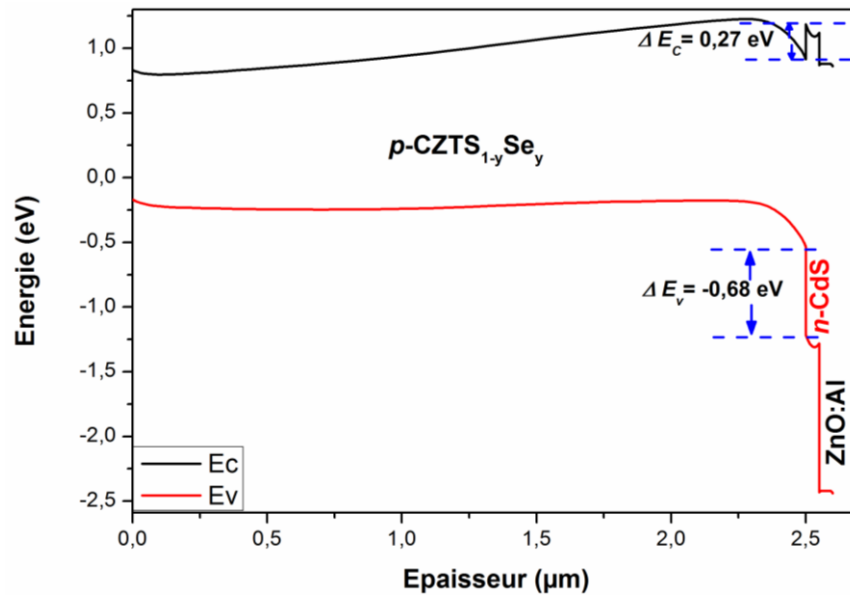


Figure IV.11: Diagramme énergétique de la cellule à profil graduel (CZTSSe).

IV.6.2.3 Paramètres photovoltaïques de la cellule à profil graduel

Le modèle à profil graduel a permis d'améliorer le rendement par rapport à celui atteint par les cellules uniformes ; un rendement de 14.05 % est obtenu. La caractéristique $J(V)$ de la cellule simulée est illustrée sur la figure (IV.12).

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique, Résultats et discussions

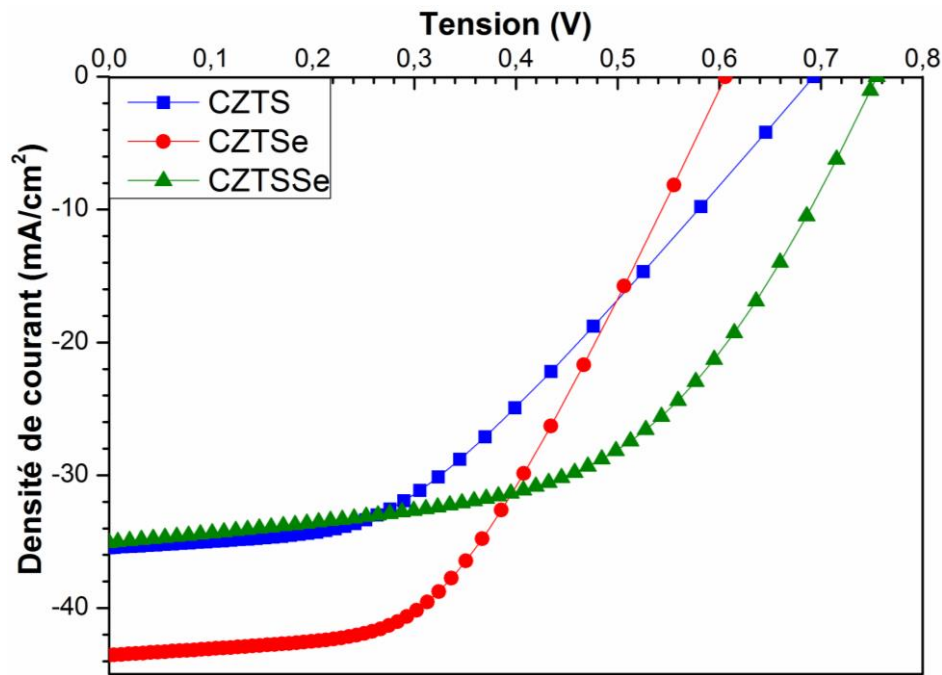


Figure IV.12 : Caractéristiques $J(V)$ de la cellule à profil graduel et des cellules de base.

On constate une amélioration de la tension de circuit ouvert de 62 mV par rapport à la cellule à base de CZTS, ce qui se traduit par une amélioration de facteur de forme à 53.1 %. Par contre, une diminution du courant de court-circuit a été observée, ce qui est probablement dû au faible nombre d'électrons atteignant la couche tampon.

L'ensemble des paramètres photovoltaïques de la cellule à profil graduel simulée est résumé dans le tableau suivant :

Paramètres	$V_{Co}(V)$	$J_{CC} (mA/cm^2)$	$FF(\%)$	$\eta(\%)$
CZTS _{1-y} Se _y /CdS	0.755	35.06	53.13	14.06

Tableau IV.5 : Paramètres photovoltaïques de la cellule à profil graduel.

IV.6.3 Caractéristique $P(V)$

La figure (IV.13) illustre les variations de la puissance fournie par chaque cellule en fonction de la tension appliquée.

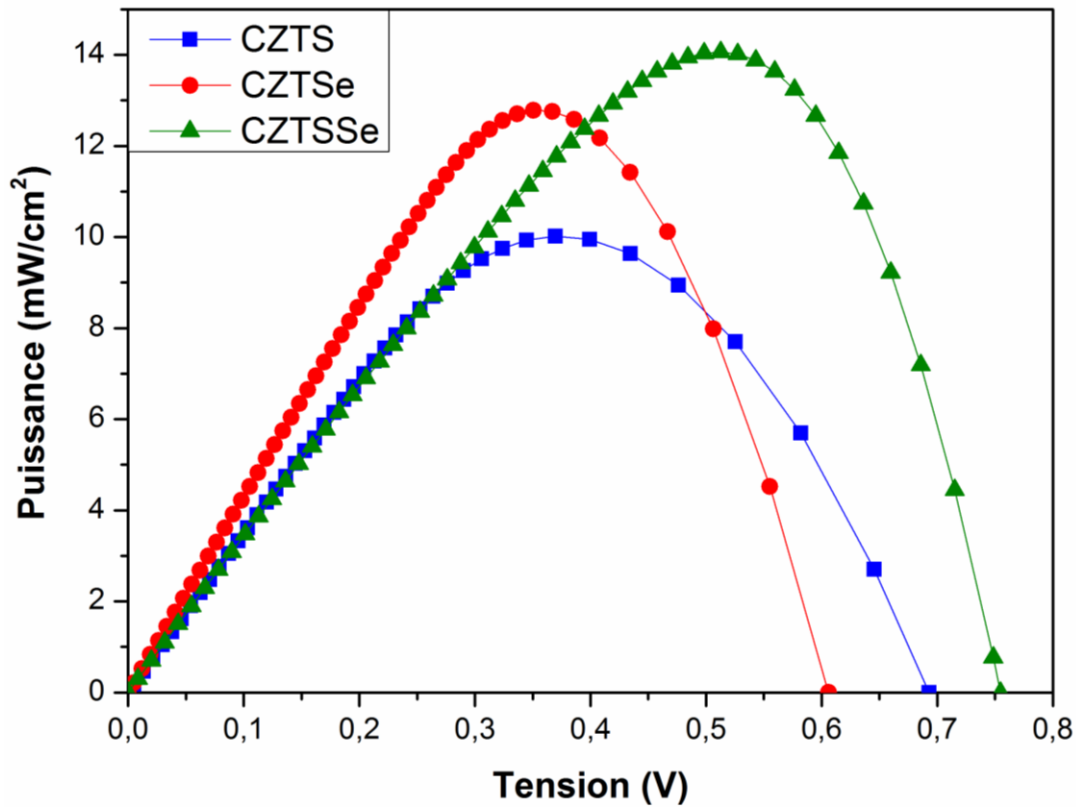


Figure IV.13 : Caractéristique $P(V)$ des différentes cellules simulées.

La puissance maximale fournie par la cellule à profil graduel est de 14.06 mW/cm^2 . Tandis que pour les cellules de base elle est de 12.86 mW/cm^2 et de 10.03 mW/cm^2 pour le CZTSe et CZTS, respectivement.

IV.6.4 Cellule solaire à base de la couche tampon SnS_2

Bien que le CdS est habituellement le matériau le plus souvent utilisé comme couche tampon dans les cellules solaires chalcopyrite (CIGS) et kesterite (CZTSSe) et montre de bonnes performances, néanmoins la présence du Cd qui n'est pas respectueux de l'environnement impose de trouver d'autres matériaux alternatifs. Dans ce contexte, le SnS_2 apparait comme l'un de ces matériaux. Il est un semiconducteur de type n ayant un gap indirect d'une énergie qui varie de 1.82 eV à 2.88 eV, une bonne mobilité des électrons de 50 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ et une affinité électronique se trouvant dans la gamme optimale et qui garantissent une barrière moins haute pour ne pas affecter le flux des électrons. A ceci s'ajoute sa non-

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique, Résultats et discussions

toxicité et son faible coût. L'ensemble de ces caractéristiques rendent ce matériau comme un bon substituant au CdS.

IV.6.4.1 Paramètres de la couche tampon SnS₂

Dans cette partie, nous allons simuler la cellule à profil graduel en utilisant le matériau SnS₂ comme couche tampon. L'ensemble des paramètres de la nouvelle couche tampon introduits dans la simulation est résumé dans le tableau (IV.6) [20].

Paramètres (unités)	Quantité
Epaisseur (nm)	50
Permittivité	17.7
Bande interdite (eV)	1.85
Affinité électronique (eV)	4.26
Densité effective des états des électrons (1/cm ³)	7.32x10 ¹⁸
Densité effective des états des trous (1/cm ³)	1.00x10 ¹⁹
Mobilité des électrons (cm ² /V.s)	50
Mobilité des trous (cm ² /V.s)	25
Densité des électrons (1/cm ³)	9.85x10 ¹⁸
Densité des trous (1/cm ³)	1

Tableau IV.6: Paramètres de la couche tampon SnS₂.

Par ailleurs, L'aspect optique du matériau défini par le coefficient d'absorption est illustré sur la figure (IV.14) [20].

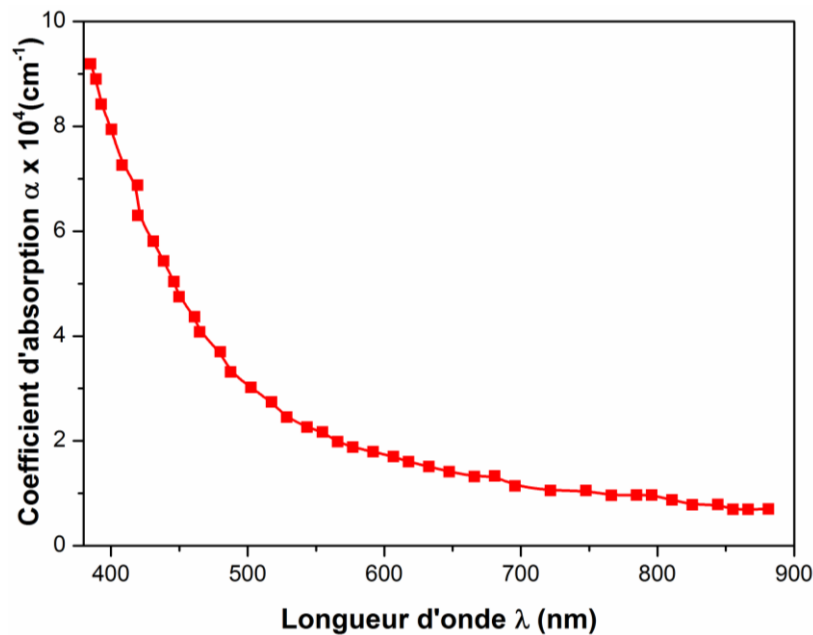


Figure IV.14: Coefficient d'absorption du matériau SnS₂.

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique, Résultats et discussions

IV.6.4.2 diagramme énergétique de la cellule à couche tampon SnS₂

Les valeurs des discontinuités dans les bandes de conduction doivent être de faibles valeurs, car la faible discontinuité abaisse le niveau de Fermi et réduit la tension V_{CO} . Tandis que les valeurs plus élevées augmentent la barrière face au transfert des électrons dans la bande de conduction de la couche tampon. Ceci suggère que les couches tampons idéales devraient posséder des valeurs d'affinité électronique de 4,0 à 4,4 eV. Le diagramme énergétique de la cellule à couche tampon SnS₂ est illustré sur la figure (IV.15).

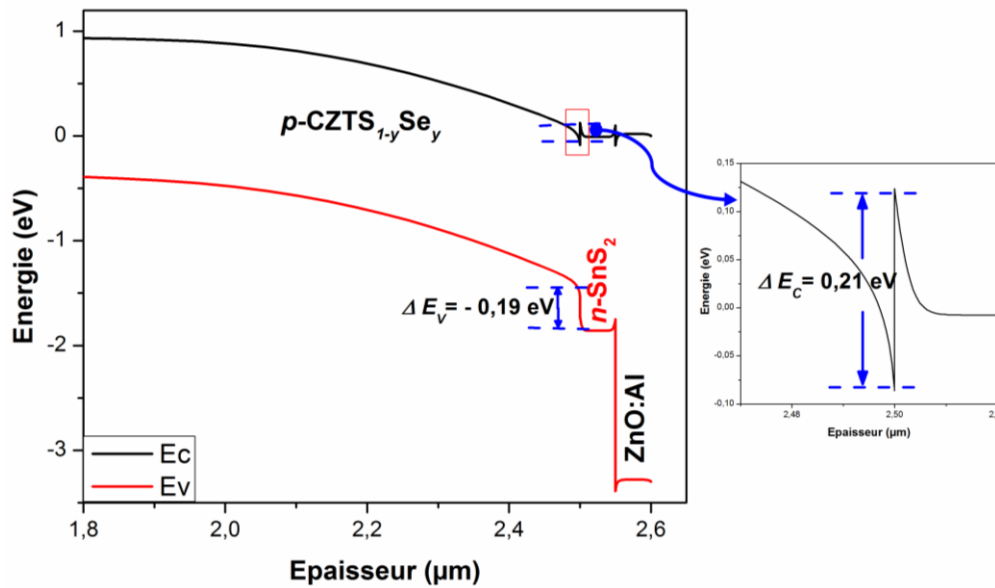


Figure IV.15 : Diagramme énergétique de la cellule à couche tampon SnS₂.

La discontinuité dans la bande de conduction est un spike d'une valeur optimale de 0.21 eV. De même, La discontinuité dans la bande de valence est un cliff d'une valeur de -0.19 eV.

IV.6.4.3 Simulation de la cellule à couche tampon SnS₂

La cellule solaire à profil graduel et à couche tampon SnS₂ est simulé sous les mêmes conditions que celles de la cellule solaire à couche tampon CdS. Un rendement de 13.54% est obtenu. La caractéristique $J(V)$ de la cellule est représentée sur la figure (IV.16).

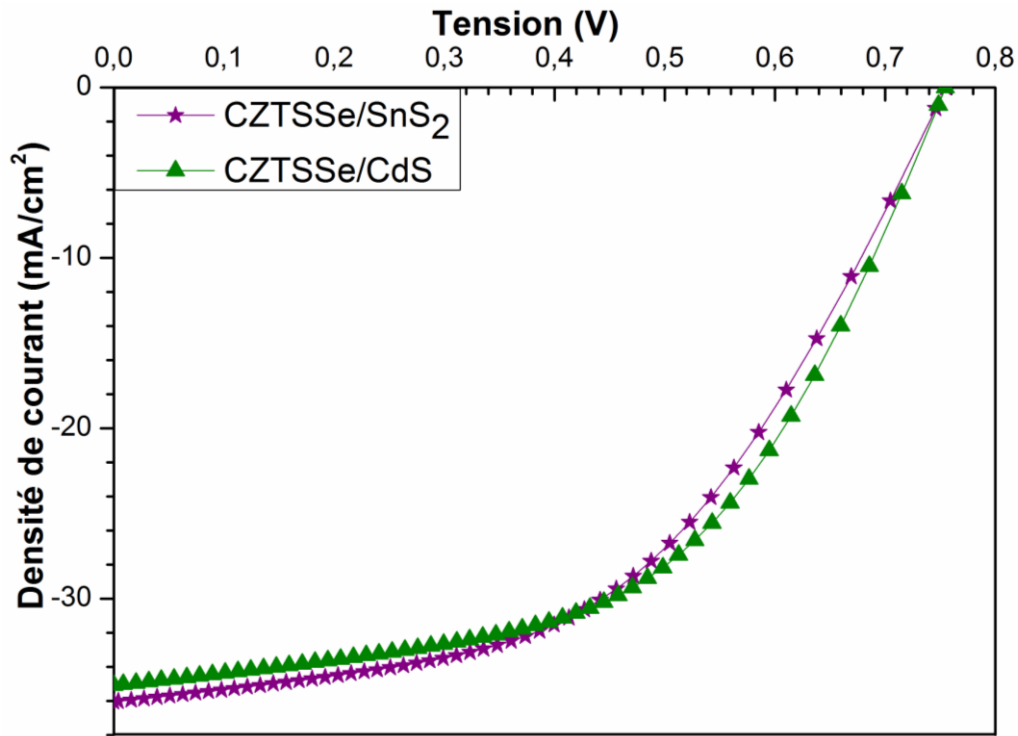


Figure IV.16 : Caractéristiques $J(V)$ de la cellule à profil graduel à couche tampon SnS_2 et à couche tampon CdS .

La tension V_{CO} est identique à celle de la cellule à couche tampon CdS (0.755 eV), tandis que le courant J_{CC} est légèrement plus grand pour SnS_2 , et il est de 36.04 mA/cm^2 . Cette légère augmentation est essentiellement due à la réduction de la discontinuité dans la bande de conduction (0.21 eV) dans le cas du SnS_2 par rapport à celle du CdS (0.27 eV), ce qui permet la transition d'un plus grand nombre d'électrons de la bande de conduction de l'absorbeur vers celle de la couche tampon. L'ensemble des paramètres photovoltaïques est résumé dans le tableau (IV.7).

Paramètres	$V_{CO}(\text{V})$	$J_{CC} (\text{mA/cm}^2)$	$FF(\%)$	$\eta(\%)$
$\text{CZTS}_{1-y}\text{Se}_y/\text{SnS}_2$	0.755	36.04	49.78	13.54

Tableau IV.7 : Paramètres photovoltaïques de la cellule graduelle à couche tampon SnS_2 .

IV.6.5 Rendement quantique (QE)

Le comportement du rendement quantique des cellules à profil graduel et avec différentes couches tampon est illustré sur la figure (IV.17).

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique, Résultats et discussions

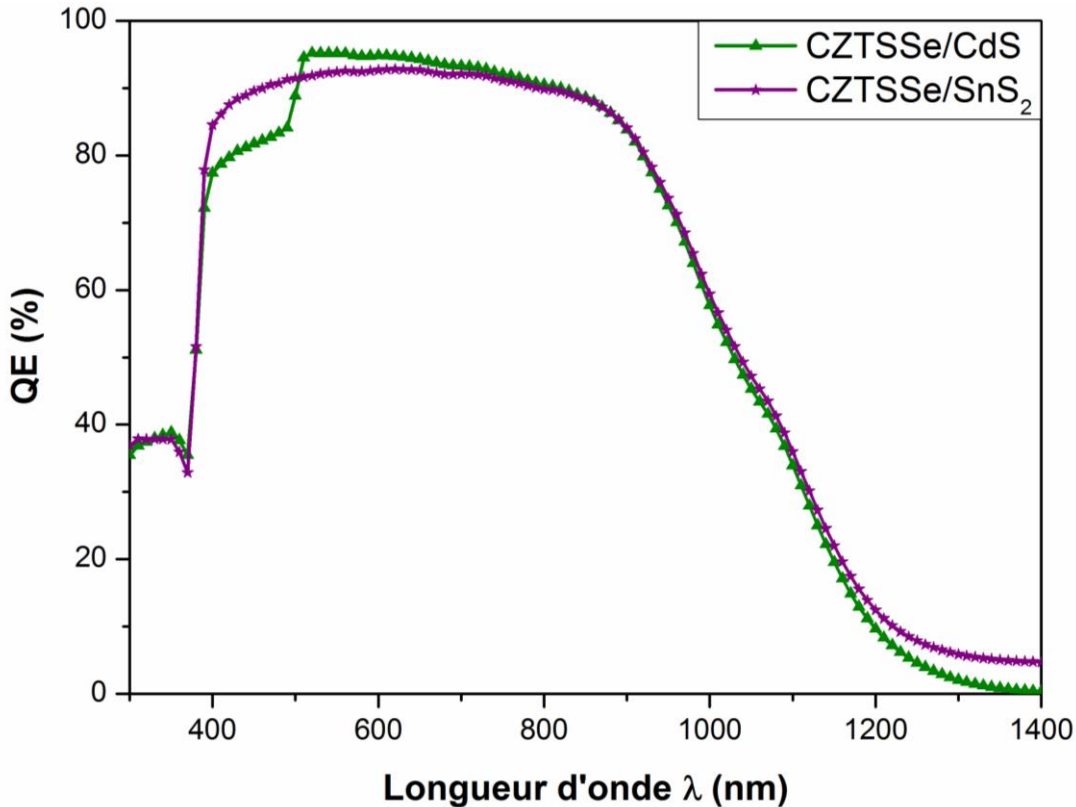


Figure IV.17 : Rendement quantique des cellules à profil graduel.

La cellule solaire à couche tampon CdS montre un rendement maximal dans l'intervalle 510 nm - 800 nm d'environ 90%, ce qui est dû au nombre important des photons collectés. Par contre, au-delà de 900 nm, le rendement est décroissant au vu de la réflexion et de la recombinaison à l'interface CZTSSe/Mo. Dans la gamme des longueurs d'onde entre 390 nm-500 nm, le rendement quantique est compris entre 70% et 85%. Pour des longueurs d'onde inférieures à 370 nm, le rendement chute à 35% en raison des recombinaisons qui se produisent à l'interface CdS/ZnO : Al. Par contre, la cellule solaire à couche tampon SnS₂ montre un rendement d'environ 90%, mais dans une plus large gamme de longueurs d'onde comprise entre 400 nm et 900 nm par rapport à la première cellule. Ce résultat est justifié par l'absence de recombinaison à l'interface CZTSSe/SnS₂. Pour des longueurs d'onde inférieures à 370 nm, QE suit la même allure que celle de la première cellule.

IV.7 Conclusion

Le but principal recherché au cours de ce chapitre est, dans un premier temps, l'étude de l'effet du profil graduel du gap sur les performances d'une cellule solaire à base de CZTSSe de type ZnO:Al/n-CdS/p-Cu₂ZnSn(S_{1-y}Se_y)₄/Mo ($y = 0$ à 1) par simulation numérique en

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique, Résultats et discussions

utilisant le logiciel SCAPS-1D, dans le but d'augmenter le rendement. Pour ce faire, la simulation des cellules de base de CZTS et de CZTSe a été effectuée en premier lieu. Le rendement obtenu par ces cellules est de 10.03% et 12.86%, respectivement. Cette limitation de rendement est due aux faibles valeurs de résistance shunt. Par contre, pour la cellule à profil graduel, un rendement de 14.06% a été obtenu. Cela est associé à l'augmentation de la tension de circuit ouvert (755 mV) et du facteur de forme (53.13%). Un courant de court-circuit de 35.06 mA/cm^2 a été obtenu. Ceci est dû à la barrière de discontinuité (0.27 eV) et qui limite le nombre d'électrons atteignant la couche tampon. Dans un deuxième temps, nous avons examiné l'effet de la couche tampon SnS_2 de la cellule solaire à profil graduel sur ses performances. La substitution du CdS par le SnS_2 a permis d'atteindre un rendement de 13.54%. Bien que la barrière de discontinuité (0.21 eV) est inférieure à celle à base de CdS, une légère augmentation de courant de court-circuit a été observée (2.8 %). Au vu de ces résultats, nous pouvons considérer le SnS_2 comme bon matériau alternatif au CdS.

IV.8 Références bibliographiques

- [1] International Energy Outlook 2019 with projections to 2050, (2019).
<https://www.eia.gov/outlooks/ieo2019>
- [2] Best Research-Cell Efficiency Chart, (n.d.). <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- [3] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi, Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1301465.
- [4] K. Woo, Y. Kim, W. Yang, K. Kim, I. Kim, Y. Oh, J.Y. Kim, J. Moon, Band-gap-graded $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ Solar Cells Fabricated by an Ethanol-based, Particulate Precursor Ink Route, *Sci. Rep.* 3 (2013) 3069.
- [5] S. Adachi, *Earth-Abundant Materials for Solar Cells: $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ Semiconductors*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2015.
- [6] Kenneth A. Jackson, W. Schröter, *Handbook of Semiconductor Technology: Processing of Semiconductors*, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2000.
- [7] M. Patel, A. Ray, Enhancement of output performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells—A numerical simulation approach and comparison to experiments, *Phys. B Condens. Matter.* 407 (2012) 4391–4397.
- [8] V. Kheraj, E.A. Lund, A.E. Caruso, K. Al-Ajmi, D. Pruzan, C. Miskin, R. Agrawal, C. Beall, I. Repins, M.A. Scarpulla, Minority carrier electron traps in CZTSSe solar cells characterized by DLTS and DLOS, in: 2016 IEEE 43rd Photovolt. Spec. Conf. PVSC, IEEE, Portland, OR, USA, 2016: pp. 2195–2199.
- [9] C. Persson, R. Chen, H. Zhao, M. Kumar, D. Huang, Electronic Structure and Optical Properties from First-Principles Modeling, in: K. Ito (Ed.), *Copp. Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Sol. Cells*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 2015: pp. 75–105.
- [10] S. Siebentritt, What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells?, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 1471–1476.
- [11] A. Ziti, B. Hartiti, H. Labrim, S. Fadili, H.J. Tchognia Nkuisi, A. Ridah, M. Tahri, P. Thevenin, Effect of copper concentration on physical properties of CZTS thin films deposited by dip-coating technique, *Appl. Phys. A.* 125 (2019) 218.
- [12] K.S. Gour, A.K. Yadav, O.P. Singh, V.N. Singh, Na incorporated improved properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin film by DC sputtering, *Vacuum.* 154 (2018) 148–153.
- [13] M. Terlemezoglu, Ö. Bayraklı Sürücü, C. Dogru, H.H. Güllü, E.H. Ciftpinar, Ç. Erçelebi, M. Parlak, CZTSSe thin films fabricated by single step deposition for

Applications aux cellules solaires : Simulation numérique, Résultats et discussions

- superstrate solar cell applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 11301–11306.
- [14] P. Bhattacharya, *Semiconductor Optoelectronic Devices*, 2nd edition, Prentice Hall, 1997.
- [15] M.L.N. Palsgaard, A. Crovetto, T. Gunst, T. Markussen, O. Hansen, K. Stokbro, M. Brandbyge, Semiconductor band alignment from first principles: A new nonequilibrium Green's function method applied to the CZTSe/CdS interface for photovoltaics, in: 2016 Int. Conf. Simul. Semicond. Process. Devices SISPAD, IEEE, Nuremberg, Germany, 2016: pp. 377–380.
- [16] H. Sugimoto, N. Sakai, T. Kato, Buffer/Absorber Interface Study on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Based Solar Cells: Band Alignment and Its Impact on the Solar Cell Performance, in: 28th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib., Villepinte, 2013: pp. 2125–2127.
- [17] A. Crovetto, M.L.N. Palsgaard, T. Gunst, T. Markussen, K. Stokbro, M. Brandbyge, O. Hansen, Interface band gap narrowing behind open circuit voltage losses in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 083903.
- [18] S. Mohammadnejad, A. Baghban Parashkouh, CZTSSe solar cell efficiency improvement using a new band-gap grading model in absorber layer, *Appl. Phys. A* 123 (2017) 758. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1371-x>.
- [19] M. Burgelman, J. Marlein, ANALYSIS OF GRADED BAND GAP SOLAR CELLS WITH SCAPS, in: Valencia, Spain, 2008: p. 5.
- [20] M. Haghighi, M. Minbashi, N. Taghavinia, D.-H. Kim, S.M. Mahdavi, A.A. Kordbacheh, A modeling study on utilizing SnS_2 as the buffer layer of CZT(S, Se) solar cells, *Sol. Energy* 167 (2018) 165–171.

Conclusion Générale

Les travaux de recherche menés dans le cadre de cette thèse s'inscrivent dans la perspective de contribuer fructueusement au développement des nouveaux matériaux absorbeurs prometteurs susceptibles de permettre la réalisation des cellules solaires en couches minces à faible coût. Dans cette optique, notre travail s'est fixé sur deux principaux objectifs : d'une part l'élaboration et la caractérisation des matériaux absorbeurs quaternaires $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ et d'autre part la modélisation de la cellule solaire à base de CZTSSe ayant un profil graduel et à différentes couches tampons dans le but d'optimiser les performances de la cellule.

Dans un premier temps, nous avons utilisé un simple procédé d'élaboration caractérisé particulièrement par son faible coût et sa capacité de produire des cristaux de haute qualité cristalline qui est le refroidissement lent d'un mélange stœchiométrique fondu de haute pureté. Toutefois, l'étude préliminaire des mécanismes réactionnels mis en jeux lors de la synthèse nous a permis de déterminer le protocole d'élaboration. Pour ce faire, certains paramètres, tels que les dimensions des ampoules en quartz, le vide poussé établi à l'intérieur de ce dernier et les profils thermique adoptés, doivent être pris en considération dans la mesure de réduire la pression de vapeur saturante des éléments volatiles qui pourra causer une éventuelle explosion et entraver le processus d'élaboration. Ainsi, Les résultats d'analyses compositionnelles, structurales et électriques des lingots élaborés de CZTS et CZTSe étaient fructueux. Le procédé adopté a permis d'obtenir la phase kesterite monophasé des lingots CZTS et CZTSe. Une structure tétragonal hautement cristallisée a été identifiée au moyen des analyses par diffraction des rayons X. En outre, les analyses effectuées sur la composition du CZTS ont montré une quasi-stœchiométrie de ce dernier. L'écart par rapport à la stœchiométrie résulte notamment d'une forte population de défauts intrinsèques. L'analyse compositionnelle du CZTSe, à son tour, a révélé l'obtention d'un lingot ayant l'aspect riche en zinc dans sa quasi-totalité, avec la présence d'une autre phase sur la pointe supérieure du lingot qui est la phase Cu_2SnSe_3 en raison des différentes densités des précurseurs formés lors de la synthèse.

L'étude électrique par effet Hall menée sur des échantillons coupés des lingots synthétisés a révélé que les lingots possèdent une conductivité de type p , avec des valeurs moyennes de concentration des porteurs, de résistivité et de mobilité en bon accord avec

celles rapportées dans la littérature. Le comportement semiconducteur des cristaux CZTS et CZTSe élaborés a été reflété par la dépendance en température de la conductivité. Par ailleurs, la dominance de la conduction de bande et la conduction par saut entre les sites NNH dans les régimes des hautes et des basses températures, respectivement, a été distinguée à partir de l'évolution de la conductivité. Ainsi, les énergies d'activation déduites des courbes d'Arrhenius sont de 160 meV et de 35 meV. Elles sont attribuées à l'antisite Cu_{Zn} et au défaut complexe $(2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}})$ dans le CZTS. Dans le CZTSe, les énergies d'activation sont de 122 meV et de 48 meV. Ces dernières sont assignées à l'antisite Cu_{Zn} et à la lacune de cuivre V_{Cu} . Cette correspondance est faite en se basant sur les résultats des travaux publiés dans la littérature. La dépendance en température de la mobilité a révélé, à son tour, la dominance de deux mécanismes: le mécanisme de diffusion par les impuretés ionisées et le mécanisme de diffusion par phonons acoustiques dans les régimes des basses et hautes températures.

Dans le deuxième volet de ce travail, nous avons opté à l'application du CZTSSe dans une cellule solaire à profil graduel. Nous avons étudié l'effet du profil graduel du gap sur les performances de la cellule solaire de type $\text{ZnO:Al}/n\text{-CdS}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_4/\text{Mo}$. Cette étude a été effectuée par simulation numérique à l'aide du logiciel SCAPS-1D. Notre simulation est effectuée sur deux types de cellules : le premier concerne les cellules classiques à base de CZTS et CZTSe et le deuxième consiste à simuler la cellule à profil graduel afin de voir l'effet de la teneur en soufre sur le comportement de cette cellule. Nous avons distingué une limitation du rendement des cellules à base de CZTS et CZTSe (10.03% et 12.86%, respectivement). Ceci est dû aux faibles valeurs de la résistance shunt. Par contre, pour la cellule à profil graduel il est atteint 14.06%. Nous avons conclu que la démarche adoptée a conduit à l'optimisation de V_{CO} (0.755 V) et de FF (53.13 %), ce qui s'est traduit par une amélioration du rendement. Cependant, la diminution de la densité du courant court-circuit (35.06 mA/cm^2) obtenu est dû à la barrière de discontinuité qui est de 0.27 eV, ce qui limite le nombre d'électrons atteignant la couche tampon. Pour cette raison et autres relatives à l'abondance, le coût et à l'aspect environnemental des matériaux, nous avons substitué le SnS_2 au CdS comme couche tampon. La cellule à profil graduel et à couche tampon SnS_2 a montré un rendement de 13.54 %, avec une légère augmentation de la densité du courant de court-circuit de 2.8%. Au vu de ces résultats, nous avons considéré que le SnS_2 peut se substituer au CdS.

En perspectives, et dans l'intérêt de poursuivre l'amélioration des procédés de synthèse qui sont la clé pour augmenter les performances des cellules solaires, nous comptons adopter une approche économique et respectueuse de l'environnement afin d'élaborer des couches minces de CZTS/Se pour cellules solaires de deuxième génération en structure superstrate et substrate.

Productions scientifiques

Publication

- S. Kerour, A. Bouloufa, M. Lasladj, K. Djessas and K. Medjnoun, “Structural and electrical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ingot material grown by melting method”, Journal of Semiconductors, vol 42, No7, p. 072701, 2021

Communications

1. S. Kerour, A. Bouloufa, “*Growth and characterization of CZTS single crystal*”, International Conference on Materials Science (ICMS2018), 12-14 Sep. 2018, Sétif, Algeria.
2. S. Kerour, A. Bouloufa, “ In_2Se_3 buffer layer grown by PVD technique for solar cells based on CZTS absorber”, 1st International Conference on Electrochemical Science & Technology (ICEST 201), 27-28 Nov. 2018, Sétif, Algérie.
3. S. Kerour, A. Bouloufa, “Influence of the growth conditions on the structural and compositional properties of CZTS and CZTSe crystals”, 1^{ère} Journée Nationale en Energies Renouvelables et Matériaux Avancés, Oum El Boughi, Algeria (2018).
4. S. Kerour, A. Bouloufa, M. Lasladj, “Cellules solaires à gap graduel en couches minces à base de CZTS par SCAPS”, 4th International Symposium on Materials and Sustainable Development (ISMSD2019), 12-14 Nov. 2019, Boumerdes, Algeria.
5. S. Kerour, A. Bouloufa, “Single crystal elaboration of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ compound for Solar Cells Application”, International Energy Technologies Conference (ENTECH'19), 20 Déc. 2019, Istanbul, Turkey.
6. S. Kerour, A. Bouloufa, “Temperature dependence of the electrical properties of CZTSe single crystal growing by melting method for photovoltaic applications”, 5th International Conference on Advances in Mechanical Engineering (ICAME19), 17-19 Déc. 2019, Istanbul, Turkey.
7. S. Kerour, A. Bouloufa, M. Lasladj And K. Djessas, “Growth Temperature Optimization Of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin Films Deposited By Close Spaced Vapor Transport Technique”, 1st International Conference on Renewable Energy Advanced Technologies and Applications (ICREATA21), 25-27 Oct. 2021, Research Unit for Renewable Energies in Saharan Region, Adrar

8. S. Kerour et A. Bouloufa, ‘‘Elaboration de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ en massif par refroidissement lent programmé du bain fondu’’, 1^{ère} Conférence Nationale sur la Physique des Matériaux et leurs Applications, CNPMA, 4-5 Déc. 2021, Alger, Algérie.

Structural and electrical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ingot material grown by melting method

S. Kerour^{1,2}, A. Bouloufa^{1,2,†}, M. Lasladj^{1,2}, K. Djessas³, and K. Medjnoun³

¹Département d'électronique, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 19000 Sétif, Algeria

²Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux, Université Ferhat Abbas Sétif-1, 19000 Sétif, Algeria

³Laboratoire PROMES-CNRS, Université Via Domitia Perpignan, 66100, France

Abstract: In this work, a $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) ingot is grown via a melting method, then cooled; the resulting molten stoichiometric mixture is sealed off in a quartz ampoule under vacuum. The CZTS powder chemical composition analyses are determined using energy dispersive spectroscopy, and revealing the slightly Cu-rich and Zn-poor character of the ingot. Powder X-ray diffraction analysis reveals a crystalline structure with a kesterite phase formation, and a preferred orientation of (112) plane. The lattice constants of the a - and c - axes, calculated based on the XRD analyses, are $a = 5.40 \text{ \AA}$ and $c = 10.84 \text{ \AA}$. Based on Hall measurements at room temperature, we find that the crystal exhibits p-type conductivity, with a high concentration of 10^{18} cm^{-3} , a resistivity of $1.7 \text{ \Omega cm}$, and a mobility of $10.69 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Activation energies are estimated based on an Arrhenius plot of conductivity versus $1/T$, for a temperature range of 80–350 K, measuring 35 and 160 meV in low- and high-temperature regimes, respectively, which is attributed to complex defects ($2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$) and antisite defects (Cu_{Zn}), respectively. The observed scattering mechanisms are attributed to ionized impurities and acoustic phonons at low and high temperatures, respectively. The extracted band-gap is 1.37 eV.

Key words: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$; growth; melting method; kesterite; Hall measurements

Citation: S Kerour, A Bouloufa, M Lasladj, K Djessas, and K Medjnoun, Structural and electrical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ingot material grown by melting method[J]. *J. Semicond.*, 2021, 42(7), 072701. <http://doi.org/10.1088/1674-4926/42/7/072701>

1. Introduction

Solar energy is probably one of the promising renewable resources, and is currently attracting a great deal of attention^[1]. In recent years, $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) thin-film solar cells have achieved a record conversion efficiency of 22.9%^[2] up to as much as 23.35%^[3]. Unfortunately, the scarcity of Indium, and the high cost of both indium and gallium resources could severely impede CIGS solar cell efficiency in the near future^[4]. It is therefore necessary to establish a novel, earth-abundant, and low-cost absorber material for next-generation solar cells. Recently, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe), and $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe) quaternary compounds have been recognized as among the most attractive materials for large-scale future deployment^[5–8]. CZTS is a p-type semiconductor kesterite crystalline structure, with a high absorption coefficient of 10^4 cm^{-1} in the visible range of the spectrum, and a direct bandgap, E_g , of about 1.45 eV^[9–11]. Owing to the similarity of its physical properties to those of CIGS, as well as the relative abundance of its constituent elements, CZTS has become one of the most promising absorber layer materials for future photovoltaic applications^[12–14]. Most recently, solar cells based on the alloy CZTSSe have achieved 12.6% power conversion efficiency^[15]. However, this is still lower than the Shockley–Queisser limit of 32%^[16].

Despite the fact that the growth and characterization of CZTS single crystals have been the focus of several studies, achieving a better understanding of the fundamental properties of this material, in an attempt to achieve higher efficiency, remains challenging. In fact, CZTS single crystals have been prepared by various methods, such as the directional freezing method^[17], solid state reaction^[18, 19], the traveling heater method^[20, 21] and the Bridgman technique^[22]. Such processing techniques require costly and heavy equipment; as such, the melting growth technique may be advantageous for the growth of single crystals.

In this work, a low cost and simple technique based on thermal melt, which is widely used in the growth of high-quality single crystal of several photovoltaic absorbers^[23–25], is used to grow a polycrystalline CZTS ingot. Growth parameters such as ampoule dimensions, process thermal profile, and the partial vapor pressure of the constituent elements are studied in depth in order for growth to succeed, and to achieve the best compound crystallization. The potential of the melt growth technique is assessed, along with the growth results, and the characterization of a CZTS single crystal. Compositional and structural properties are investigated in order to identify the obtained compound. The electrical properties are analyzed at low and high temperatures to gain further evidence as to the fundamental properties of the as-grown ingot.

2. Experimental details

2.1. Crystal growth

The CZTS single crystal was grown by cooling a molten stoichiometric of copper Cu (6N), zinc Zn (4N), tin Sn (5N) and

Correspondence to: A Bouloufa, abdeslam_bouloufa@yahoo.fr

Received 2 DECEMBER 2020; Revised 20 JANUARY 2021.

©2021 Chinese Institute of Electronics



Fig. 1. The ampoule containing the constituent elements of CZTS under evacuation.

sulfur S (5N) elements. The Cu : Zn : Sn : S constituents were weighed in 2 : 1 : 1 : 4 atomic proportions, placed into a quartz ampoule with dimensions of 200 mm length, and 14 mm diameter, and sealed off using an oxygen-acetylene blowpipe, under a pressure of 6.66×10^{-5} Pa. The vacuum inside the ampoule was verified via high-voltage ionizing excitation. Fig. 1 shows the ampoule containing the constituent elements. The ampoule was then inserted into a horizontal tubular CARBOLITE furnace, connected to a temperature regulator. The mixture was heated from room temperature to 400 °C at a rate of 0.5 °C/min, and maintained at this temperature for 24 h, followed by an increase to 700 °C. This step was followed to suppress the potential explosive reaction occurring between S and the other elements. The ampoule was then heated to 1100 °C at a rate of 0.33 °C/min, and held at this temperature for 24 h to ensure the mixing and homogeneity of the melt. Heating to this high temperature reduces void formation in the ingot. Microcracking and bulk cracking are usually encountered if cooling rates are too high^[26]. As such, the ampoule was slowly cooled to 900 °C, at a cooling rate of 0.166 °C/min, and maintained at this temperature for 12 h, followed by further cooling to 700 °C at the same rate in order to ensure successful crystal growth. For the temperature range from 700–300 °C, the cooling rate was increased to 0.5 °C/min. Finally, the furnace was switched off, allowing the ampoule to reach room temperature. The CZTS ingot removed from the ampoule measured about 25 mm. Using an agate mortar, the solid ingot was reduced into powder, so as to facilitate analysis of its various characterizations.

2.2. Crystal characterization

The chemical composition of the powdered CZTS was analyzed by means of energy-dispersive spectroscopy (EDS) using a Jeol-JSM-6400 scanning electron microscope, operating at a 20 kV acceleration voltage. The crystal structure and lattice constants were examined via powder X-ray diffraction (XRD), where the pattern was collected using an Empyrean PANalytical powder diffractometer, with Cu K α radiation ($\lambda = 1.54056$ Å), and Bragg-Brentano θ -2 θ focusing geometry. The XRD scan was conducted in the range of $2\theta = 20^\circ$ – 80° , with a step width of 0.02°. Electrical transport properties were investigated using an Ecopia HMS 5300 Hall measurement system under a 0.56 T magnetic field in the Van der Pauw geometry. The temperature-dependence of the Hall Effect measurement was carried out over a temperature range of 80–350 K.



Fig. 2. The obtained ingot of CZTS.

Samples cut from the ingot, measuring $5 \times 4 \times 1.6$ mm³ were polished with 2400 to 4000 grain/cm² sandpaper with Al₂O₃ powder, using a MICATECH Z34 polishing machine. Cu contacts of 0.8 mm of diameter were deposited onto the sample via Physical Vapor Deposition (PVD), to a thickness of 200 nm. These contacts were adequate for Van der Pauw measurements, although they were strictly Ohmic for p-type CZTS.

3. Results and discussions

3.1. Growth process

Growth of CZTS from the melt is complicated by major obstacles, such as the exothermic reactions of sulfur with other elements, and the increase in pressure during heating. This can lead to explosive fracture and loss of ampoules, and, in the worst-case scenario, loss of the furnace tube; it is therefore necessary to understand the reaction mechanisms. The partial vapor pressure of sulfur is of great importance in relation to the melting growth of CZTS bulk crystals. According to Ref. [27], it is given by the relation:

$$\log P = \frac{-4830}{T} - 5\log T + 21.049 \quad (\text{Bar, K}). \quad (1)$$

The pressure at 1100 °C reaches 6.3×10^6 Pa. This high pressure can lead to the explosion of the ampoule^[28, 29]. To avoid damage to the ampoule, it is therefore necessary to decrease the pressure inside it via the formation of binary and ternary sulfides, which have lower partial vapor pressure than sulfur^[30]. Binary sulfides start to form from 213 °C for SnS^[31], 419 °C for ZnS^[32], and 435 °C for CuS^[33]. The CZTS phase formation occurs based on one of two reaction pathways^[34]:

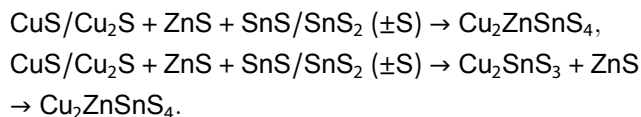


Fig. 2 shows the obtained 2.5 cm length ingot.

3.2. Composition analyses

EDS measurements were performed at multiple points along the ingot. Chemical composition as an atomic percentage is summarized in Table 1.

The average indicates the near stoichiometry of the ingot, with a slight deficiency in sulfur, due primarily to its volatility and high vapor pressure. The small quantity of remaining powder when introducing elements into the ampoule may be the cause of the slight deficiency in zinc. The EDS measurements show a Cu/(Zn+Sn) ratio of 1.26, and a Zn/Sn ratio

Table 1. Chemical composition of CZTS.

	Atomic composition (%)				Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn
	Cu	Zn	Sn	S		
Point 1	31.61	11.68	12.88	43.83	1.28	0.9
Point 2	27.73	10.24	12.07	49.96	1.24	0.85
Average	29.67	10.96	12.47	46.89	1.26	0.88

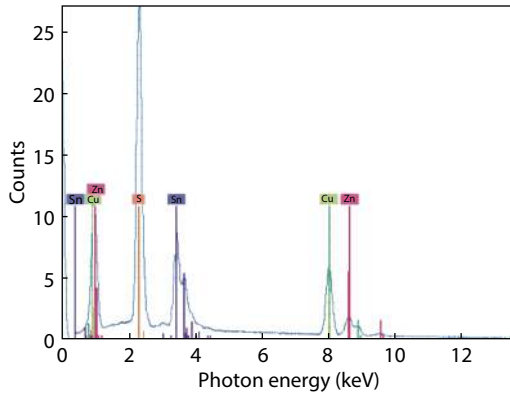


Fig. 3. EDS spectrum of CZTS ingot.

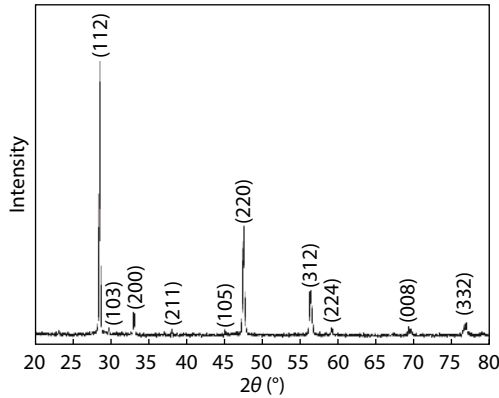


Fig. 4. Powder XRD pattern of the as-grown ingot.

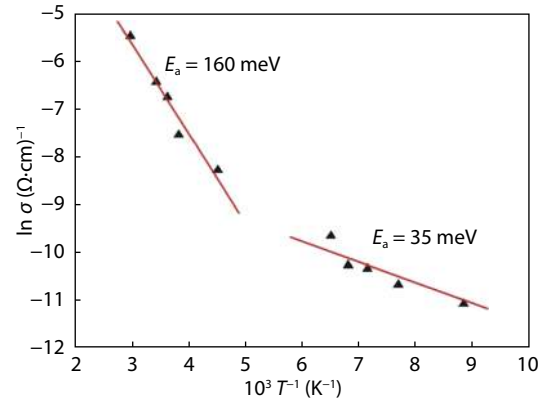
of 0.88. Even this deviation from the stoichiometric ratios results mainly from a high population of intrinsic defects. Ref. [35] reported in their study that the cluster $(2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}})$ defect, which has a low formation energy (0.2–0.6 eV), should be the highest population defect, contributing to the high Cu/(Zn+Sn) and low Zn/Sn ratios. A typical EDS spectrum is acquired to investigate the homogeneity of elemental composition. The spectrum in Fig. 3 shows a uniform distribution of the ingot's constituent elements.

3.3. Structural properties

The powder XRD pattern of the as-grown ingot is shown in Fig. 4. The strong diffraction peak around $2\theta = 28.62^\circ$ corresponds to the (112) crystal plane of the kesterite CZTS structure. Multiple reflection peaks, centered at $2\theta = 33.1^\circ$, 47.62° , 56.4° , and 76.58° correspond, respectively, to the (200), (220), (312) and (332) planes of kesterite CZTS (JCPDS card no. 026-0575).

As CZTS has a tetragonal structure, the lattice constants of the *a*- and *c*-axes were calculated using Eq. (2):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2)$$

Fig. 5. Arrhenius plot of $\ln \sigma$ versus reverse temperature.

where *d* is the spacing between the planes, and (*hkl*) are the Miller indices. Lattice constants were found to be *a* = 5.40 Å, and *c* = 10.84 Å. Both of these results agree well with the reported values of *a* = 5.435 Å and *c* = 10.85 Å in Ref. [36], and *a* = 5.429 Å and *c* = 10.847 Å in Ref. [22]. Full width at half maximum (FWHM) was estimated using the mean derived from the Fytkick software package^[37] for the main characteristic peak (112) located at 28.62° , and measured 0.16° . This narrow FWHM indicates the high-quality single-crystalline nature of the synthesized ingot. No secondary phases, such as Sn_xS_y , or Cu_{2-x}S , were identified in the XRD pattern.

3.4. Electrical properties

The electrical properties of the samples were determined via Hall measurements at room temperature. The ingot was found to exhibit p-type conductivity. A high p-concentration of $1.29 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, and a low resistivity, ρ , of $1.7 \Omega \text{ cm}$ were measured. This higher concentration has been widely reported in samples with the ratio $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) > 1$, and is ascribed to the fact that the ionization of the intrinsic acceptor defects produces holes; a high population of defects results in high carrier concentration. Several previous results have indicated that resistivity decreases with an increasing Cu/(II+IV) atomic ratio in some $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ semiconductors, such as CZTS and CZTSe^[38–40]. The hole mobility, μ_p , was then measured, and found to be $10.69 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. This value is in good agreement with that reported in the literature^[41, 42]. In order to investigate the properties of CZTS bulk crystal in more detail, the temperature dependence of Hall measurement was calculated for a temperature range of 80–350 K. Activation energies of 35 and 160 meV, for low- and high-temperature regimes, respectively, were extracted from the Arrhenius plot of $\ln \sigma$ versus $1/T$ (Fig. 5) using the Petritz model^[43]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{K_B T}\right), \quad (3)$$

where σ is the conductivity, σ_0 is the pre-exponential term, K_B is the Boltzmann constant, *T* is the absolute temperature, and E_a is the activation energy related to the defects in the CZTS. An activation energy of 35 meV may be associated with the transition energy of shallow defects in the $(2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}})$ cluster; however, the activation energy in the high-temperature regime of 160 meV agrees well with the calculated $(-)/0$ level of Cu_{Zn} antisite acceptor defects (ionized from neutral

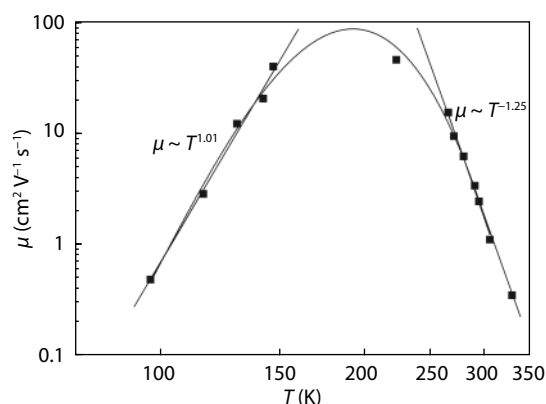
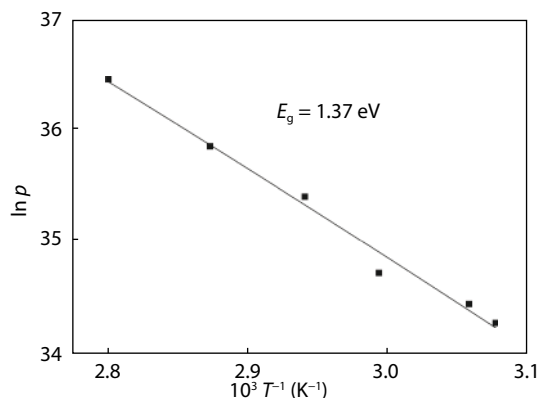


Fig. 6. Temperature dependence of mobility.

Fig. 7. Carrier concentration versus $1/T$.

to (-1) charge), as reported by Ref. [35]. In that study, the authors demonstrated that the presence of both $(2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}})$ and Cu_{Zn} antisite defects in Cu-rich compounds corresponds to high carrier concentration ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). This value of concentration agrees well with the $1.29 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ measurement obtained for a CZTS single crystal in this work.

The charge carriers may be scattered by various mechanisms; as such the transport properties depend strongly on the type of scattering mechanism involved. Fig. 6 depicts the temperature-dependence of the mobility, in order to determine these mechanisms. In the low-temperature range below 150 K, the sample shows a power-law behavior, with an exponent of 1.01; this value would indicate that the dominant scattering mechanism is ionized impurity scattering. At higher temperatures (above 200 K), the mobility shows a steeper decrease, with a power-law exponent of -1.25 , indicating that the mobility is dominated by acoustic phonon scattering^[44, 45].

As the semiconductor's aspect at high temperatures seems intrinsic, the hole concentration is defined as:

$$p = \sqrt{N_{\text{C}} N_{\text{V}}} \exp \frac{-E_{\text{g}}}{2KT}. \quad (4)$$

Based on the linear region of the Arrhenius plot of carrier concentration versus T^{-1} presented in Fig. 7, the band gap of CZTS was extracted, and was found to be 1.37 eV. This decrease is related to the effect of the cluster defect $(2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}})$ contributing to a slight band edge shift.

4. Conclusion

A $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ crystal ingot was successfully grown using

the melting method. No secondary phases were observed, based on the XRD measurements. Structural analysis clearly revealed a crystalline tetragonal structure, corresponding to kesterite CZTS. Lattice parameters a and c of 5.40 and 10.84 Å, respectively, agree well with the known crystal lattice constants. The EDS measurements indicate the slight Cu-rich and Zn-poor nature of the ingot, with a $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ ratio of 1.26, and a Zn/Sn ratio of 0.88. The Cu content increment in the ingot is related to element losses during the heating process, owing to their high volatility. This result explains the high value of carrier concentration ($1.29 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) and the low value of the resistivity ($1.7 \Omega \text{ cm}$) obtained in this work. An Arrhenius plot of $\ln(\sigma)$ versus $1/T$ revealed two defect activation energies of 35 and 160 meV at low and high temperatures, respectively, which agrees well with the $(2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}})$ cluster shallow defects, and the calculated $(-/0)$ level of Cu_{Zn} , respectively. This cluster defect leads to a shift in the band edge, resulting in a decrease in the bandgap to 1.37 eV. The scattering mechanisms involved were discussed, and subsequently defined as ionized impurity scattering, and acoustic phonon scattering, for low and high temperatures, respectively.

Acknowledgements

The authors wish to thank Mr Jean-Luc Gauffier of the Physics Department, INSA, Toulouse, France. This work was supported by the Directorate-General for Scientific Research and Technological Development (DGRSDT-Algeria), in the context of Algerian-Tunisian cooperation.

References

- [1] Owusu P A, Asumadu-Sarkodie S. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. *Co-gent Eng*, 2016, 3, 1167990
- [2] Kato T, Wu J L, Hirai Y, et al. Record efficiency for thin-film polycrystalline solar cells up to 22.9% achieved by Cs-treated $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$. *IEEE J Photovolt*, 2019, 9, 325
- [3] Nakamura M, Yamaguchi K, Kimoto Y, et al. Cd-free $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%. *IEEE J Photovolt*, 2019, 9, 1863
- [4] Candelise C, Winskel M, Gross R. Implications for CdTe and CIGS technologies production costs of indium and tellurium scarcity. *Prog Photovolt: Res Appl*, 2012, 20, 816
- [5] Wadia C, Alivisatos A P, Kammen D M. Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment. *Environ Sci Technol*, 2009, 43, 2072
- [6] Terlemezoglu M, Bayraklı Sürücü Ö, Dogru C, et al. CZTSSe thin films fabricated by single step deposition for superstrate solar cell applications. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2019, 30, 11301
- [7] Lai F I, Yang J F, Wei Y L, et al. High quality sustainable $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) absorber layers in highly efficient CZTSe solar cells. *Green Chem*, 2017, 19, 795
- [8] Paranthaman M P, Wong-Ng W, Bhattacharya R N. Semiconductor materials for solar photovoltaic cells. Cham: Springer International Publishing, 2016
- [9] Kishore Kumar Y B, Suresh Babu G, Uday Bhaskar P, et al. Preparation and characterization of spray-deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, 93, 1230
- [10] Ziti A, Hartiti B, Labrim H, et al. Effect of copper concentration on physical properties of CZTS thin films deposited by dip-coating technique. *Appl Phys A*, 2019, 125, 1
- [11] Gour K S, Yadav A K, Singh O P, et al. Na incorporated improved properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin film by DC sputtering. *Vacu-*

- um, 2018, 154, 148
- [12] Ito K, Nakazawa T. Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films. *Jpn J Appl Phys*, 1988, 27, 2094
- [13] Katagiri H, Jimbo K, Yamada S, et al. Enhanced conversion efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique. *Appl Phys Express*, 2008, 1, 041201
- [14] Ito K. Copper zinc tin sulfide-based thin-film solar cells. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2014
- [15] Wang W, Winkler M T, Gunawan O, et al. Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency. *Adv Energy Mater*, 2014, 4, 1301465
- [16] Shockley W, Queisser H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J Appl Phys*, 1961, 32, 510
- [17] Mai D L, Park H J, Choi I H. Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ crystals by the directional freezing method with an induction heater. *J Cryst Growth*, 2014, 402, 104
- [18] Grossberg M, Krustok J, Raadik T, et al. Photoluminescence study of disordering in the cation sublattice of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Curr Appl Phys*, 2014, 14, 1424
- [19] Choubac L, Lafond A, Guillot-Deudon C, et al. Structure flexibility of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber in low-cost photovoltaic cells: From the stoichiometric to the copper-poor compounds. *Inorg Chem*, 2012, 51, 3346
- [20] Nagaoka A, Yoshino K, Taniguchi H, et al. Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystal by traveling heater method. *Jpn J Appl Phys*, 2011, 50, 128001
- [21] Nagaoka A, Yoshino K, Taniguchi H, et al. Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals. *Phys Status Solidi A*, 2013, 210, 1328
- [22] Das S, Krishna R M, Ma S G, et al. Single phase polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ grown by vertical gradient freeze technique. *J Cryst Growth*, 2013, 381, 148
- [23] Ben Marai A, Ben Belgacem J, Ben Ayadi Z, et al. Structural and optical properties of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ nanoparticles synthesized by solvothermal route. *J Alloy Compd*, 2016, 658, 961
- [24] Lahlali S, Belaqziz M, Amhil S, et al. Structural, optical and electrical properties of $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ingot prepared by direct melting. *J Electron Mater*, 2020, 49, 7518
- [25] Sagna A, Djessas K, Sene C, et al. Close spaced vapor transport deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films: Effect of iodine pressure. *J Alloy Compd*, 2016, 685, 699
- [26] Tomlinson R D. Fabrication of CuInSe_2 single crystals using melt-growth techniques. *Sol Cells*, 1986, 16, 17
- [27] Peng D Y, Zhao J J. Representation of the vapour pressures of sulfur. *J Chem Thermodyn*, 2001, 33, 1121
- [28] Sagna A. Etude et élaboration par close-spaced vapor transport (CSV), d'absorbours $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ en couches minces polycristallines destinées à la réalisation de photopiles à faible coût. PhD Dissertation, Université Perpignan, 2016 (in French)
- [29] Shah J S. Growth, morphology and impurity characterisation of some I III IV₂ sulphides and selenides. *Prog Cryst Growth Charact*, 1980, 3, 333
- [30] Atkins P W, De Paula J. Physical chemistry for the life sciences. Oxford: Oxford University Press, 2011
- [31] Sharma R C, Chang Y A. The S-Sn (sulfur-tin) system. *Bull Alloy Phase Diagrams*, 1986, 7, 269
- [32] Sharma K C, Chang Y A. The S-Zn (sulfur-zinc) system. *J Phase Equilibria*, 1996, 17, 261
- [33] Chakrabarti D J, Laughlin D E. The Cu-S (copper-sulfur) system. *Bull Alloy Phase Diagrams*, 1983, 4, 254
- [34] Hergert F, Hock R. Predicted formation reactions for the solid-state syntheses of the semiconductor materials Cu_2SnX_3 and $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ (X = S, Se) starting from binary chalcogenides. *Thin Solid Films*, 2007, 515, 5953
- [35] Chen S Y, Walsh A, Gong X G, et al. Classification of lattice defects in the kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ earth-abundant solar cell absorbers. *Adv Mater*, 2013, 25, 1522
- [36] Oleksyuk I D, Dudchak I V, Piskach L V. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-SnS}_2$ system. *J Alloy Compd*, 2004, 368, 135
- [37] Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. *J Appl Crystallogr*, 2010, 43, 1126
- [38] Katagiri H, Ishigaki N, Ishida T, et al. Characterization of $\text{Cu}_2\text{Zn-SnS}_4$ thin films prepared by vapor phase sulfurization. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40, 500
- [39] Nakayama N, Ito K. Sprayed films of stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Appl Surf Sci*, 1996, 92, 171
- [40] Tanaka T, Sueishi T, Saito K, et al. Existence and removal of Cu_2Se second phase in coevaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films. *J Appl Phys*, 2012, 111, 053522
- [41] Nagaoka A, Katsube R, Nakatsuka S, et al. Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ single crystal grown by traveling heater method. *J Cryst Growth*, 2015, 423, 9
- [42] Nagaoka A, Scarpulla M A, Yoshino K. Na-doped $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystal grown by traveling-heater method. *J Cryst Growth*, 2016, 453, 119
- [43] Petritz R L. Theory of photoconductivity in semiconductor films. *Phys Rev*, 1956, 104, 1508
- [44] Blatt F J. Scattering of carriers by ionized impurities in semiconductors. *J Phys Chem Solids*, 1957, 1, 262
- [45] Debye P P, Conwell E M. Electrical properties of N-type germanium. *Phys Rev*, 1954, 93, 693



S. Kerour received, in 2014, the Magister degree in Electronic Instrumentation from Ferhat Abbas Sétif-1 University, Algeria. She is currently working toward the PhD degree with the Electrochemical and Materials Laboratory. She researched on growth, characterization and efficiency improvement of low-cost CZTS thin films solar cells. She participated in several international conferences and will present her PhD thesis this year.



A. Bouloufa is a Professor of Microelectronics at Ferhat Abbas Sétif-1 University, Algeria. He is the head of researchers group at Electrochemical and Materials Laboratory. His work focuses on the new materials for second generation solar cells. He supervised several PhD theses and directed international research projects in the same area. He coauthored several scientific articles on low-cost materials and solar cells.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بتطوير بلورات عالية النقاء من CZTS و CZTSe في شكل سبيكة عن طريق التبريد البطيء لحمام منصهر من العناصر النقية. أظهرت التوصيفات التي تم إجراؤها أن السبائك التي تم الحصول عليها ذات طبيعة شبه متكافئة وذات جودة جيدة تتبلور في هيكل كيستريت. كشفت الدراسة الكهربائية التي أجريت على السبائك في درجة حرارة الغرفة أنها تمتلك موصلية من النوع p مع قيم متوسطة للمقاومة والتقل وتتركز حاملات الشحنة بما يتوافق مع تلك المذكورة في الأبحاث. وتعكس دراسة التوصيل بدلالة درجات الحرارة هيمنة موصلية النطاق وموصلية التقل بين مواقع NNH في نطاق درجات الحرارة العالية والمنخفضة، على التوالي. أتاح القياسات استنتاج طاقات التنشيط والتنبؤ بالعيوب السائدة. وهكذا ، أظهر اعتماد الحركة بدلالة درجة الحرارة هيمنة آليات الانتشار بواسطة الشوائب المتأينة و الانتشار بواسطة الفونونات الصوتية في أنظمة درجات الحرارة المنخفضة والعالية ، على التوالي. تم تطوير تطبيق مواد CZTS و CZTSe على الخلية الكهروضوئية عن طريق المحاكاة الرقمية لنموذج ذو تركيب متدرج باستخدام المحاكى الرقمي SCAPS-1D. محاكاة الخلية الشمسية CZTSSe ذات التركيب المتدرج أظهرت عائداً بنسبة 14.05%. بالإضافة إلى ذلك، التمسنا إمكانات SnS_2 كبديل جيد لـ CdS كطبقة عازلة.

الكلمات المفتاحية: الخلية الشمسية ، CZTSSe ، السبيكة ، تصنيع ، تأثير hall ، آلية الانتشار ، SCAPS-1D

Résumé

Dans ce travail, nous avons élaboré des cristaux de haute pureté de CZTS et de CZTSe sous forme de lingot par refroidissement lent d'un bain fondu des éléments purs. Les caractérisations effectuées ont montré que les lingots obtenus sont de nature quasi-stœchiométrique, de bonne qualité qui cristallisent dans la structure kesterite. L'étude électrique menée sur les lingots à température ambiante a révélé qu'ils possèdent une conductivité de type p avec des valeurs moyennes de résistivité, mobilité et concentration de porteurs de charge conformes avec celles rapportées dans la littérature. La dépendance en température de la conductivité a reflété la dominance de la conductivité de bande et la conductivité par saut entre les sites NNH dans la gamme des hautes et basses températures, respectivement. L'exploitation des mesures a permis de déduire les énergies d'activation et de prédire les défauts dominants. Ainsi, la dépendance en température de la mobilité a révélé la dominance des mécanismes de diffusion par les impuretés ionisées et la diffusion par les phonons acoustiques dans les régimes de basses et hautes températures, respectivement. L'application des matériaux CZTS, CZTSe à la cellule photovoltaïque est mis en point par simulation numérique d'un modèle à profil graduel au moyen du simulateur numérique SCAPS-1D. La simulation de la cellule CZTSSe à profil graduel a révélé un rendement de 14.05 %. Par ailleurs, nous avons constaté le potentiel de SnS_2 comme meilleur alternatif du CdS comme couche tampon.

Mots clés : Cellule solaire, CZTSSe, lingot, croissance, effet Hall, mécanisme de diffusion, SCAPS-1D.

Abstract

In this work, we have grown a high purity single ingot of CZTS and CZTSe by slowly cooling a molten stoichiometric mixture. The characterizations showed that the obtained ingots are of quasi-stoichiometric nature, of good crystalline quality which crystallize in the kesterite structure. The ingots electrical study at room temperature revealed that they are of p type conductivity with average values of resistivity, mobility and charge carrier concentration in good agreement with the reported ones in the literature. The temperature dependence of conductivity reflected the dominance of band conductivity and Nearest Neighbor Hopping NNH conductivity at high and low temperature range, respectively. Measurements analyses allowed deducing the activation energies and predict the dominant defects. Thus, the temperature dependence of the mobility revealed the dominance of ionized impurity and acoustic phonon scattering mechanisms at low and high temperature regimes, respectively. The application of CZTS, CZTSSe materials to the photovoltaic cell is developed by numerical simulation of a graded model using SCAPS-1D numerical simulator. CZTSSe graded solar cell's simulation revealed an efficiency of 14.05%. Moreover, we have established the potential of SnS_2 as a good alternative to CdS as a buffer layer.

Keywords: solar cell, CZTSSe, ingot, growth, hall Effect, scattering mechanism, NNH, SCAPS-1D.