

## Préparation et caractérisation de couches minces des $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pour des cellules solaires à faible coût

A. El kissani\*\*, L. Nkhaili, M. Elyaagoubi, A. Elmansouri, K. Ellassali, A. Outzourhit\*.

*LPSCM, département de physique, Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech, Maroc*

\*[aoutzour@uca.ma](mailto:aoutzour@uca.ma)

\*\*[kss82012@yahoo.fr](mailto:kss82012@yahoo.fr)

### Résumé

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) est un candidat potentiel utilisé comme couche absorbante pour les cellules solaires. Dans le présent travail, les films minces de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) ont été fabriqués sur des substrats de verre par la technique spin-coating à partir d'une solution contenant  $(\text{CuCl}_2)$ ,  $(\text{ZnCl}_2)$ ,  $(\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O})$  et la thiourée dans l'éthanol. Leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques ont été étudiées. L'analyse par DRX a montré que les films ainsi obtenus sont cristallisés dans la phase kèsterite de CZTS. Un recuit à une température de  $450^\circ\text{C}$  pendant 1h a permis d'améliorer la cristallinité des couches. Les images MEB ont montré que la surface des films est uniforme et rugueuse. Les mesures optiques ont montré que pour les couches non recuites, la largeur de la bande interdite (gap) est de l'ordre de 1.55 eV.

### 1. Introduction

L'intérêt du quaternaire kèsterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) pour les cellules solaires repose sur quatre facteurs principaux [1-2]. Premièrement, la bande interdite de ce semi-conducteur, qui est entre 1,4 eV et 1.5 eV, permet d'utiliser une plus grande partie du spectre solaire. Deuxièmement, son coefficient d'absorption est élevé avec une valeur voisine de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Troisièmement, elle est formée d'éléments abondants et moins chers que l'indium ou le

gallium. Finalement, sa toxicité est moindre que celle de certains autres matériaux contenant du cadmium et du sélénium.

Plusieurs méthodes ont été employées pour l'élaboration des couches minces de CZTS, comme la pulvérisation RF [3], la méthode hydrothermal [4], le dépôt chimique en phase vapeur [5], le sol-gel [6] l'électrodéposition [7], pyrolyse spray [8], l'ablation laser [9], l'évaporation thermique [10]. La plupart de ces techniques nécessitent une étape supplémentaire de sulfirisation pour aboutir à des couches minces de qualités.

Dans le présent travail, des films poly-cristallins kèsterite CZTS ont été élaborés par la technique spin-coating sans sulfirisation. Leurs propriétés structurales, morphologiques et optiques sont étudiées.

## 2. Procédure expérimentale

Les couches minces de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) ont été préparées par la technique spin coating sur des substrats de verre sodocalcique avec une vitesse de 3000 tr/min pendant 30 s. Le sol, de couleur jaunâtre, a été formé par agitation à température ambiante d'une solution contenant du Chlorure de Cuivre ( $\text{CuCl}_2$ ) (2 M), du Chlorure de Zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) (1.2 M), du Chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2$ ) (1 M), et de la Thiourée  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  (8 M) comme source de soufre tous dissous dans l'éthanol et l'eau distillé (70%-30%). Les solvants dans les films élaborés ont été éliminés par séchage sur une plaque chauffante à une température 110°C. Les films ont par la suite subit un recuit à 450 °C pendant une heure dans un vide de l'ordre  $10^{-4}$  mbar.

La structure des films a été étudiée par diffraction des rayons X (DRX) grâce à un diffractomètre X-pert MPD. Leur microstructure a été examinée par microscope électronique à balayage(MEB) Jeol JSM5500. La transmission optique a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible-Proche infrarouge de type Shimadzu UPC3101PC.

### 3. Résultats et discussions

Figure 1 montre les spectres de diffraction des rayons X (DRX) des films bruts et ceux qui ont subi un recuit à 450 °C. Comme on peut le constater sur cette figure, les diagrammes des films déposés soit avec ou sans recuit sont dominés par les trois pics principaux (112), (220) et (312) de la phase kèsterite [JCPDS card : 26-0575]. Aucune croissance dans une direction préférentielle n'est observée puisque les intensités relatives des ces pics sont en accord avec celles des diagrammes des poudres. Aucune phase secondaire n'est observée, ce qui suggère que les films CZTS ont une bonne cristallinité. On peut aussi remarquer que l'intensité des pics augmente et leurs largeurs à mi-hauteur diminuent avec le recuit, suggérant ainsi que le recuit am elior e la cristallinité des films sans pour autant affecter leur structure.

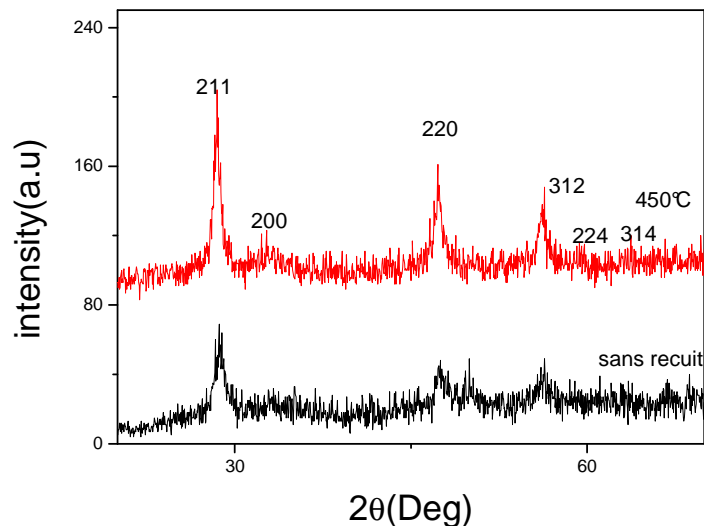


Figure1 Spectres de diffraction des rayons X des couches  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  avec et sans recuit

La taille  $g$  des cristallites a été calculée en utilisant la formule de Scherrer :

$$g = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos(\theta)}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $\Delta(2\theta)$  est la largeur à mi-hauteur,  $\theta$  est l'angle de diffraction du pic (211). La taille des cristallites des films de CZTS déposés sans recuit est de l'ordre de 5.8 nm, alors qu'elle est de l'ordre 12.8 nm pour les films CZTS recuits à 450°C.

La morphologie de nos films a été étudiée avec le microscope électronique à balayage. Les images MEB des films sont représentées sur les figures 2 (a et b). La surface des films CZTS (Figure 2 (a et b)) est uniforme, rugueuse et contient des pores. La présence de pores dans les films peut être attribuée à l'évaporation des solvants lors de la phase de séchage. Le recuit sous vide ( $10^{-4}$  mbar) à 450°C pendant une heure a augmenté le degré de cristallinité des films CZTS déposés et réduit leur porosité (figure 2 b).

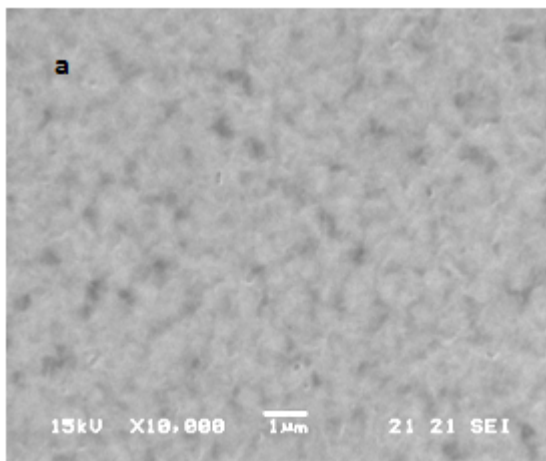


Figure 2 (a) Image MEB des films CZTS sans recuit.

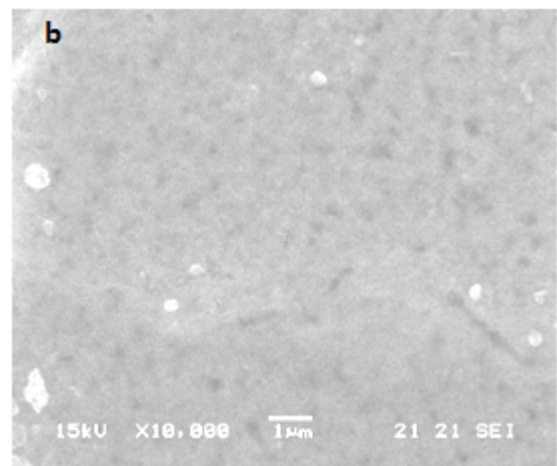


Figure 2 (b) Image MEB des films CZTS avec recuit à 450°C

La figure 3 montre la transmission optique des films de CZTS dans la gamme de 200-2000 nm. Le spectre obtenu pour un film typique (Figure 2) montre la variation de la transmittance  $T(\%)$  de la couche en fonction de la longueur d'onde  $\lambda(\text{nm})$ .

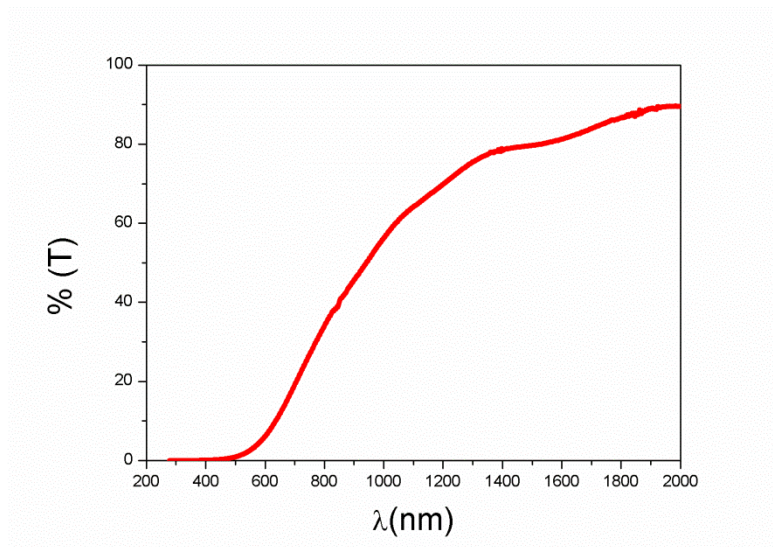


Figure. 2 Spectre de transmission

On distingue deux domaines de transmission différents selon la longueur d'onde :

$\lambda < 800$  nm un domaine caractérisé par une forte absorption du rayonnement lumineux par la couche CZTS.

- $800 \text{ nm} < \lambda < 2000 \text{ nm}$  un domaine caractérisé par une forte transmission tend vers des valeurs entre 30% et 90%.

D'un autre côté, on remarque la présence de quelques franges d'interférences de faible contraste dans la région de grandes longueurs d'onde. Ceci indique que la surface de nos films est rugueuse et que les interfaces avec ne sont pas parfaitement lisses ce qui en accord avec les images MEB (Figure.3).

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est calculé à partir de la transmission  $T$  avec :

$$\alpha = \frac{1}{d} \text{Ln} \left( \frac{1}{T} \right)$$

Le gap optique de nos couches a été déterminée par l'exploitation de la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  (Figure 3), qui est valable dans le cas des transitions inter bandes directes. La valeur obtenue est de l'ordre de 1,55 eV qui est proche de celle donnée par la littérature [11-13] qui est idéale pour les cellules solaires.

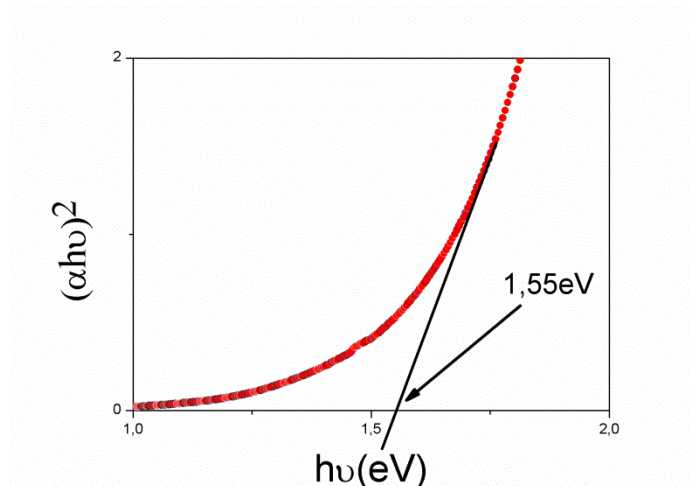


Figure.3 Représentation de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$

#### 4. Conclusion

Nous avons déposé des couches minces de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) par la technique spin-coating et sans sulfuration à partir d'un précurseur sol-gel. Nous avons étudié l'effet de recuit sous vide ( $10^{-4}$  mbar) à  $450^\circ\text{C}$  sur la cristallinité des films minces de CZTS. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X ont montré la formation de la phase k sterite du matériau  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . La caractérisation optique a montré que nos films ayant un caractère absorbant dans la gamme du visible (380-800 nm). La largeur de la bande interdite est 1.55 eV qui est idéale pour les cellules solaires.

## Références

- [1] K. Ito, T. Nakazawa, Jpn, J. Appl. Phys., 27 (1988) 2094.
- [2] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, S. Miyajima, Solar Energy Materials & Solar Cells, 65 (2001) 141.
- [3] F. Liu, Y. Li, K. Zhang, B. Wang, C. Yan, Y. Lai, Z. Zhang, J. Li, Y. Liu, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94 (2010) 2431.
- [4] C.R. Wang, C. Cheng, Y. Cao, W. Fang, L.J. Zhao, X.F. Xu, Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 065003.
- [5] T. Washio, T. Shinji, S. Tajima, T. Fukano, T. Motohiro, K. Jimbo, H. Katagiri, J. Mater. Chem. 22 (2012) 4021.
- [6] M. Jiang al. "Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> polycrystalline thin films with large densely packed grains prepared by sol-gel method" Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers SPIE 019501-2 Vol. 1, (2011).
- [7] S. M. Pawar, B. S. Pawar, A. V. Moholkar et al., "Single step electrosynthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin films for solar cell application," Electrochimica Acta, vol. 55, no. 12, pp. 4057– 4061, 2010.
- [9] L. Sun, J. He, H. Kong, F. Yue, P. Yang, J. Chu, Sol. Energy. Mater. Sol. Cells 95 (2011) 2907.
- [10] K. Moriya, K. Tanaka, and H. Uchiki, "Characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films prepared by photo-chemical deposition," Jpn.J.Appl.phys.44,715-717 (2005).
- [11] T.Todorov, K.Reuter and D.Mitzi, "High-efficiency solar cell with earth-abundant liquidprocessed solar cell", Advanced materials, 22, pp. 156-159, (2010).

[12] Minlin Jiang, Yong Li, Rabin Dhakal, Prem Thapaliya, Michael Mastro, Joshua D. Caldwell, Fritz Kub, et Xingzhong Yana “Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> polycrystalline thin films with large densely packed grains prepared by sol-gel method” Journal of Photonics for Energy, 019501-1 Vol.1,(2011)

[13] Hyungjin Park, Young Hwang, Byeong-Soo Bae “Sol-gel processed Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films for a photovoltaic absorber layer without sulfurization” J Sol-Gel Sci Technol 65:23-27 (2013).