



# Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Meriem HAMLIA\*, Mohamed BENAICHA, Mahdi ALLAM

Laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie du Solide (LEES), Département de Génie des procédés,  
Faculté de Technologie, Université Sétif1, 19000-Sétif, ALGERIE  
E-mail: [merie200934@hotmail.com](mailto:merie200934@hotmail.com)

**Abstract**— Parmi les semi-conducteurs quaternaires les plus promoteurs pour la fabrication des cellules solaires en couches minces,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) qui est un nouveau film absorbeur, dotés de bonnes propriétés physiques (énergie de bande interdite 1.0-1.5 eV avec un grand coefficient d'absorption plus de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). En raison de sa simplicité, son faible coût et surtout sa souplesse dans la combinaison de plusieurs composés chimiques. Les couches minces  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  ont été préparées avec succès par un nouveau procédé de synthèse qui comprend deux étapes de dépôt  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  suivi d'un traitement thermique sous vide. La structure et la morphologie des couches minces CZTSe ont été caractérisées par diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (SEM) et la spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDX).

**Keywords**— CZTSe, semi-conducteur, cellule solaire, électrodéposition, couche mince,

## I. Introduction

Le développement des énergies renouvelables représente un des défis majeurs de nos jours pour les générations futures. En effet, la consommation mondiale d'électricité n'a cessé d'augmenter ces dernières décennies. La production mondiale d'énergie actuelle est constituée à 80% d'énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz) et fissiles (nucléaire). Dans le cas des énergies d'origine fossile se pose tout d'abord le problème de l'approvisionnement prévu dans les quelques dizaines d'années à venir en cas de maintien, voire d'intensification, du rythme de la consommation. S'ajoute à cela la question du rejet massif de  $\text{CO}_2$  lié à la combustion de ces matières premières, qui devient de plus en plus inquiétante puisque ce gaz à effet de serre contribue au réchauffement climatique. L'énergie nucléaire, dont l'approvisionnement à long terme n'est pas non plus assuré, reste très critiquable en raison notamment de la difficulté de stockage des déchets ultimes. La nécessité et l'urgence de combiner la réduction de la consommation et le développement des énergies renouvelables et non polluantes, c'est-à-dire peu émettrices de  $\text{CO}_2$ , s'impose donc comme un

enjeu crucial. Les solutions de conversion d'énergie ne manquent pas : photovoltaïque, hydroélectricité, éolien, biomasse, géothermie...

L'énergie photovoltaïque, à savoir la conversion directe de l'éclairement solaire en électricité, possède un potentiel énorme. En effet, l'énergie du rayonnement solaire sur terre est colossale (de l'ordre de  $1000 \text{ W.m}^{-2}$ ). De plus, les systèmes photovoltaïques sont très avantageux de par leur fiabilité, leur facilité d'entretien, et par-dessus tout leur caractère propre, avec une faible émission de  $\text{CO}_2$  émis comprise entre 25 et 35g/Wh (contre 980g/Wh pour le charbon ou 430 g/Wh dans le cas du gaz [1]). Autant d'arguments pertinents en faveur de l'utilité de développer l'énergie photovoltaïque.

Récemment, La couche mince  $\text{CuZnSnSe}$ (CZTSe) a attiré beaucoup d'attention en tant que matériel photovoltaïque potentiel en raison de ses excellentes propriétés [2]. En outre, comparé entre  $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ , CZTSe ne contient pas des éléments toxique et des métaux rares chers tels que In et le GA, et tous les éléments sont des abondant dans la croûte de la terre. Tous les avantages des couches minces de CZTSe leur font un des matériaux les plus prometteurs de couche d'amortisseur pour le coût bas et les cellules solaire des couches minces favorables à l'environnement.

Le travail présenté dans cet article a porté sur l'élaboration, et la caractérisation du composé quaternaire  $\text{CuZnSnSe}$  (CZTSe), en couches minces par voie électrochimique.

## II. Expérimentale

Les alliages CZT (cuivre, zinc, étain) ont été préparés par déposition électrolytique à partir d'un électrolyte contenant du chlorure cuivre (II), le chlorure de zinc (II), le chlorure d'étain (II), le tri-citrate de sodium est utilisé comme agent complexant. Le dépôt a été réalisé en mode potentiostatique en utilisant une cellule à trois électrodes avec une contre-



électrode de platine, une électrode au calomel saturée (SCE) (0.24V/ESH) comme électrode de référence et un substrat de platine, comme électrode de travail. La superficie de l'électrode de travail était de 0,5 cm<sup>2</sup>. Le potentiel de dépôt pour obtenir électrolytiques de CZT a été estimée à partir de voltampérométrie cyclique en utilisant PG310 potentiostat / Galvanostat. Après le dépôt, les films ont été rincés avec l'eau distillée. Après le dépôt de films CZT sur substrat ITO puis sélénium, les précurseurs ont été traité sous vide à une température élevée.

La structure de l'absorbeur a été caractérisé par diffraction des rayons X (XRD) réalisée avec RTMS diffractomètre avec une source de rayonnement CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ).

La morphologie de surface et l'analyse de la composition de CZTSe ont été confirmées par microscopie électronique à balayage (SEM) et spectroscopie d'énergie dispersive de rayons X (EDX). La spectroscopie d'absorption UV-VIS (Shimadzu 1800) a été utilisée pour mesurer les spectres d'absorption optique de l'absorbeur dans l'intervalle de 200 à 1100 nm à une température ambiante.

### III. Résultats et discussions

#### A) La voltamétrie cyclique :

Le comportement électrochimique de l'alliage Cu-Zn-Sn dans le bain électrolytique, contenant CuCl<sub>2</sub>+ ZnCl<sub>2</sub>+ SnCl<sub>2</sub> + Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> à pH=4.2, pour la déposition du Cu-Zn-Sn sur Pt, a été évalué par voltammétrie cyclique (figure.1) avec une vitesse de 50 mV/s. La courbe obtenue montre la présence de trois plateaux correspondant à la réduction des métaux de Cu, Sn et Zn respectivement. Le premier a lieu autour de -0.35 V, le second autour de -0.70 V et le troisième autour de -1.1 V. Les pics observés dans la partie anodique du courant indiquent l'oxydation des espèces métalliques sur la surface du substrat.

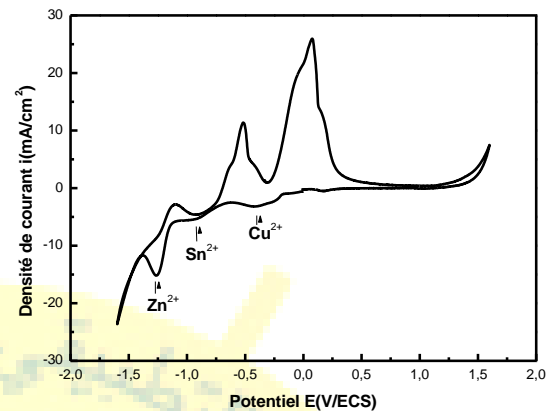


Fig.1 Voltampérométrie relative au substrat Pt plongé dans une solution contenant de Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> avec une vitesse de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup> et à pH=4.2.

#### B) Caractérisation structurale :

La figure 2, montre les spectres de diffraction des rayons X des films CZTSe en fonction des différentes températures de substrat/ITO. Le temps de dépôt est maintenu constant égal à 30 minutes pour l'ensemble des couches. Nous remarquons la présence des pics (112), (220) et (312), relatifs au matériau CZTSe, situés aux angles 29.70°, 44.81° et 55.64°. Ces pics assignés à la phase stannite ont été identifiés en se basant sur les fichiers standards JCPDS (01-070-8903). Le même résultat a été rapporté dans plusieurs travaux [3-5]. D'autre part, on observe avec la croissance de la température du substrat après un traitement thermique à 450°C l'émergence de la phase secondaire Cu<sub>5</sub>Zn<sub>3</sub>Sn<sub>3</sub>.

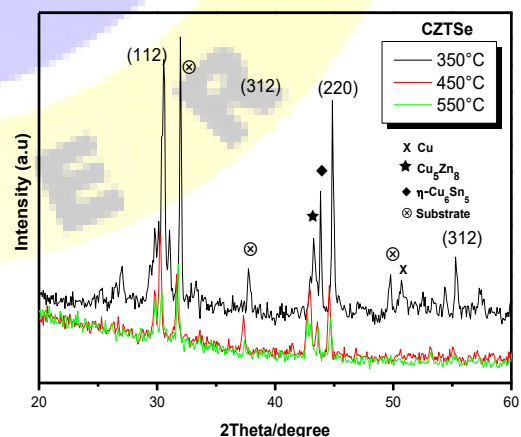




Fig .2 Spectres de diffraction des rayons X des couches Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> en fonction de la température de substrat.

C) *Caractérisation morphologique et compositionnelle :*

La morphologie de nos films a été étudiée à l'aide de la microscopie électronique à balayage. L'image du MEB de film CZTSe est représentée sur les figures 3. La meilleure homogénéité a été obtenue pour une température de 500 °C sur substrat en acier, montre un dépôt uniforme, compact et dense.

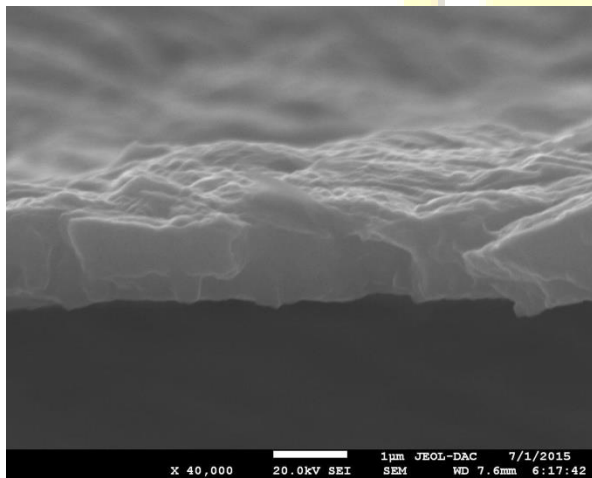


Fig .3 Image MEB de films CZTSe déposé sur substrat en acier et à une température de 500 °C.

Pour la connaissance de la composition de nos films nous avons au recours à l'analyse par EDS à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé aussi d'une analyse de surface AES. Sur la figure 4, nous avons rapporté les spectres EDS, qui révèle que les couches minces sont composées exactement des éléments de cuivre, de zinc, d'étain et de sélénium, et aucun autre élément de la matière tels que C, H, CL ou N a été détecté dans notre test. Cependant, la seule composition qui est fortement détectée dans ces conditions de dépôt est le pic de Cu. Il indique que la stœchiométrie des films minces CZTSe peut être synthétisée par contrôle du rapport molaire quaternaire.

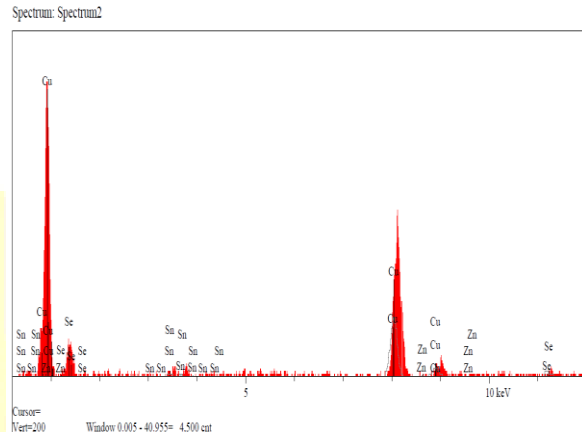


Fig .4 Spectre EDS typique d'un film CZTSe.

D) *Caractérisation optique :*

Figure. 5 représente le coefficient d'absorption optique des films minces CZTSe déposé sur substrat à l'ITO, après traitement thermique sous vide à différentes température. Elle était supérieure à 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> dans le domaine visible, ce qui indique de bonnes caractéristiques d'absorption ; ces valeurs expérimentales de films minces CZTSe sont similaires à ceux rapportés dans la littérature précédente.

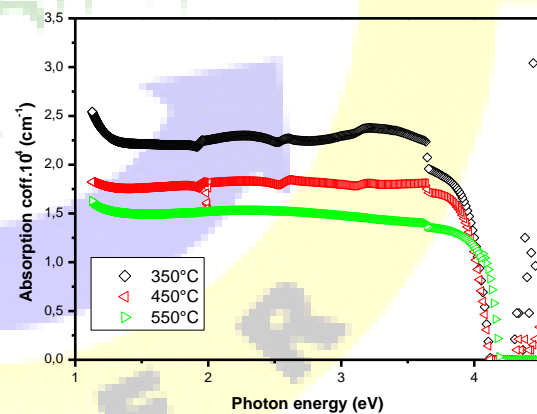


Fig .5 Coefficient d'absorption optique des films minces CZTSe.

Sur la figure 6, nous avons rapporté la variation du gap optique en fonction de  $h\nu$  pour les différentes températures de substrat d'ITO (350 et 550°C) des films du CZTSe, préparées à partir de la solution du citrate de sodium. Nous notons une augmentation du gap avec l'élévation de la température du substrat. Cette augmentation du gap due probablement à la



formation de la phase secondaire de  $\text{CuSnSe}_3$ . Comme on peut le voir que le gap optique obtenu varie dans la gamme de 1.07 et 1.12 eV. D'après la littérature [6-8], les résultats trouvés sont en bon accord avec les valeurs du gap de matériau CZTSe.

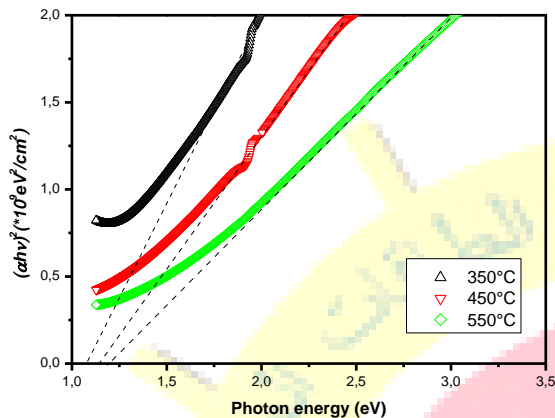


Fig. 6 Détermination du gap d'énergie par la méthode d'extrapolation à partir de la variation de  $(ahv)^2$  en fonction de  $hv$  pour la couche mince de CZTSe.

#### IV. CONCLUSION

Les couches minces  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  ont été déposées avec succès sur des substrats ITO par la technique d'électrodéposition. Les données de diffraction des rayons X indiquent que les films minces ont une structure stannite avec

orientation préférée (112), ainsi l'analyse morphologique a montré que les dépôts sont uniformes, compacts et denses.

L'analyse compositionnelle a confirmé la présence des quatre éléments dans les couches minces. L'écart du gap optique devient grand de 1,07 à 1,12 eV avec l'augmentation de la température. Cette méthode est simple et rentable pour une production à grande échelle.

#### REFERENCES

- [1] E. A. Alsema and al., "Environmental impacts of pv electricity generation – a critical comparison of energy supply options," Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, vol. Germany, pp. 3201–3207, 2006
- [2] K. Ito, T. Nakazawa, Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) 2094–2097.
- [3] M. Ganchev, L. Kaupmees, J. Iliyina, J. Raudoja, O. Volobujeva, H. Dikov, M. Altoosar, E. Mellikov, T. Varema, *Energy Procedia*, 2 (2010) 65.
- [4] M. Meng, L. Wan; P. Zou, S. Miao, J. Xu, *Applied Surface Science*, 273 (2013) 613.
- [5] D. Nam, A.S. Opanasyuk, P.V. Koval, A.G. Ponomarev, A. R. Jeong, G. Y. Kim, W. Jo, H. Cheong, *Thin Solid Films*, 562 (2014) 109.
- [6] M. Grosberg, J. Krustok, K. Timmo, M. Altoosar, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2489.
- [7] S. Ahn, S. Jung, J. Gwak, A. Cho, K. Shin, K. Yoon, D. Park, H. Cheong, J.H. Yun, *Appl. Phys. Lett.*, 97 (2010) 021905.
- [8] D. Park, D. Nam, S. Jung, S. An, J. Gwak, K. Yoon, J.H. Yun and H. Cheong, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 7386.