

Synthèse et caractérisation du quaternaire $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) par voie sol-gel associé au spin coating

Hervé Joël TCHOGNIA¹, Youssef ARBA¹, Bouchaib HARTITI^{1*}, Jean-Marie NDJAKA², Abderraouf RIDAH¹, Philippe THEVENIN³

¹*Laboratoire de Physique des Matériaux et Application des Energies Renouvelables, Université Hassan II Mohammedia-Casablanca, Mohammedia, Maroc*

²*Département de Physique, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé I, B.P 812, Yaoundé, Cameroun*

³*Laboratoire LMOPS, Université de Lorraine, Metz, France*

* Correspondance, courriel : bhartiti@gmail.com

Résumé

Les couches minces de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) ont été préparées par voie chimique sol-gel et déposées sur des substrats de verre par la technique de spin coating. La solution de dépôt a été faite à partir des sels de métaux de chlorure de cuivre (II) (CuCl_2), chlorure de zinc (II) (ZnCl_2), chlorure d'étain (IV) (SnCl_4), et de thiourée ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) dissous dans un mélange d'éthanol/eau distillée comme solvant. Les études de diffraction de rayons X (DRX) ont révélées la formation d'une structure kesterite avec des pics correspondant aux directions (112), (220), (312). Le spectre Raman a indiqué la présence d'un pic kesterite principal à la position 336 cm^{-1} et l'existence d'un pic étrange à la position 424 cm^{-1} pouvant correspondre au composé binaire Cu_2S . Les couches minces de CZTS ont montrés une transmission d'environ 39% et une absorption optique au dessus de 10^4 cm^{-1} avec une énergie de gap de 2.34 eV. Ainsi les films de CZTS peuvent être synthétisés par une technique simple telle que le spin coating, mais des améliorations doivent être faites au niveau des propriétés des films en choisissant une température et un temps de recuit convenables aussi bien qu'un environnement de recuit approprié.

Mots-clés : $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, sol-gel, spin coating, absorbeur photovoltaïque.

Abstract

Synthesis and characterization of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) by sol-gel method associated to spin coating

The $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films have been prepared using a solution route namely sol-gel, which is a simple and low cost method for a large production of thin films materials and spin coated onto glass substrates. The sol-gel precursor solution was made from metal salts of copper (II) chloride (CuCl_2), zinc (II) chloride (ZnCl_2), Tin (IV) chloride (SnCl_4), and thiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) dissolved into a mixture of ethanol/water as solvent. The X-ray diffraction studies showed the formation of a kesterite structure with peaks corresponding to (112), (220) and (312) directions. The Raman spectrum indicated the presence of the principal kesterite peak at 336 cm^{-1} and the existence of a strange peak at 424 cm^{-1} which could correspond to the binary compound Cu_2S . CZTS thin film showed a transmittance of about 39% and optical absorbance more than 10^4 cm^{-1} with an optical band gap of 2.34 eV. Thus CZTS thin film can be

made using a simple spin coating technique, but improvements in the film properties by a suitable annealing time and temperature as well as post deposition needs have to be done for making a quality photovoltaic absorber.

Keywords : Cu_2ZnSnS_4 , sol-gel, spin coating, photovoltaic absorber material.

1. Introduction

Les cellules solaires à base de CdTe, CIS et CIGS ont atteint le stade de la commercialisation ; Cependant les restrictions sur l'utilisation des métaux lourds comme le Cd, et la limitation à cause de la rareté et surtout du coût élevé pour l'In, le Ga et Te ont suscité des préoccupations au sujet des limites à la capacité de production des cellules photovoltaïques. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire de développer d'autres matériaux absorbeurs qui soient à la fois non toxique et facile à trouver. Dans ce contexte, le composé semi-conducteur quaternaire Cu_2ZnSnS_4 a émergé comme l'un des candidats les plus prometteurs, due à sa conductivité de type P, ses bonnes propriétés optoélectroniques, et aussi en raison de la non toxicité et la disponibilité de tous ses éléments dans la croûte terrestre [1-3]. C'est un matériau convenable pour la conversion d'énergie solaire avec une énergie de gap direct de 1.4-1.5 eV et un coefficient d'absorption élevé ($\geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) [4,5]. La conversion en efficacité des cellules solaires à base de CZTS a été améliorée de 2.3% en 1997 à 11.1% en 2012 [6,7]. Plusieurs techniques de dépôt ont été utilisées pour la synthèse des couches minces de CZTS parmi lesquelles on a : Pulsed laser deposition [8], co-sputtering [9], thermal evaporation [10], electrodeposition [11], sol-gel [12], spray pyrolysis [13,14], etc...

Dans ce travail, nous rapportons la synthèse des couches minces de CZTS par la méthode sol-gel déposées sur des substrats de verre ordinaire par la technique du spin coating. Par ce processus à bas coût, la couche absorbante CZTS peut être élaborée facilement et pourrait être utile pour des applications photovoltaïques.

2. Partie Expérimentale

Les couches minces de Cu_2ZnSnS_4 ont été déposées sur des substrats de verre par la technique de spin-coating partant d'une solution contenant du chlorure de cuivre (II) ($CuCl_2$) (1.8M), du chlorure de zinc (II) ($ZnCl_2$) (1.1M), du chlorure d'étain (IV) ($SnCl_4$) (1M), et de la thiourée ($CS(NH_2)_2$) (7.4M) comme source de soufre dissous dans un mélange éthanol/eau distillée (30:70) comme solvant. Une solution jaune clair a été formée directement après l'ajout de la thiourée et a été agitée à 40°C pendant 30 min. Pour élaborer les couches, cette solution a été déposée par la technique de spin coating sur des substrats de verre ordinaires qui ont été préalablement nettoyés dans l'acétone, l'eau distillée et l'éthanol à 2500 rpm pendant 30s suivi d'une évaporation du solvant (séchage) à 110°C pendant 10 min sur une plaque chauffante. Les étapes de spin coating et de séchage ont été répétées 3 fois pour obtenir une épaisseur convenable du film. Finalement un recuit a été fait à 350°C pendant 15 min pour faire croître les couches minces de CZTS polycristallin dans l'air. Les spectres de diffraction de rayon X (DRX) et Raman ont été enregistrés dans le but d'examiner la structure du cristal. La Transmission des couches a été mesurée dans la gamme de longueur d'onde 250-1200 nm utilisant un spectrophotomètre UV-VIS-Infrarouge. La morphologie de la surface a été observée par un microscope électronique à balayage (MEB) et la composition élémentaire a été déterminée par un système de spectromètre à énergie dispersive (EDS) connecté à la MEB.

3. Résultats et discussion

3-1. Analyses structurale et morphologique

La **Figure 1a**, montre le diagramme de DRX du film recuit à 350°C pendant 15 min. Le film synthétisé est de type polycristallin avec un pic situé à la position 28.3° correspondant à la direction préférentielle (112) qui est caractéristique d'une structure kesterite. Les pics majeurs situés aux positions 23.19°, 28.3°, 47.5°, et 55.21° correspondantes aux directions (110), (112), (220), et (312) respectivement indiquent une bonne cristallinité du composé. La faible intensité de ces pics peut être attribuée au temps de recuit très court puisque le composé n'a pas eu suffisamment de temps pour croître complètement. La spectroscopie Raman a été utilisée pour obtenir plus d'information dans l'identification des phases, on peut voir le résultat à la **Figure 1b**. Le film synthétisé montre un pic à la position 336 cm⁻¹ qui correspond à une structure kesterite et nous pouvons dire que la spectroscopie Raman confirme le résultat de la DRX. La DRX et le spectre Raman confirment donc bien la formation du composé CZTS. De plus on peut voir un pic situé à la position 424 cm⁻¹ qui pourrait correspondre à la phase binaire Cu₂S due certainement à l'évaporation du soufre au cours des différentes étapes de synthèse puisque le soufre est un composé volatile [15,16].

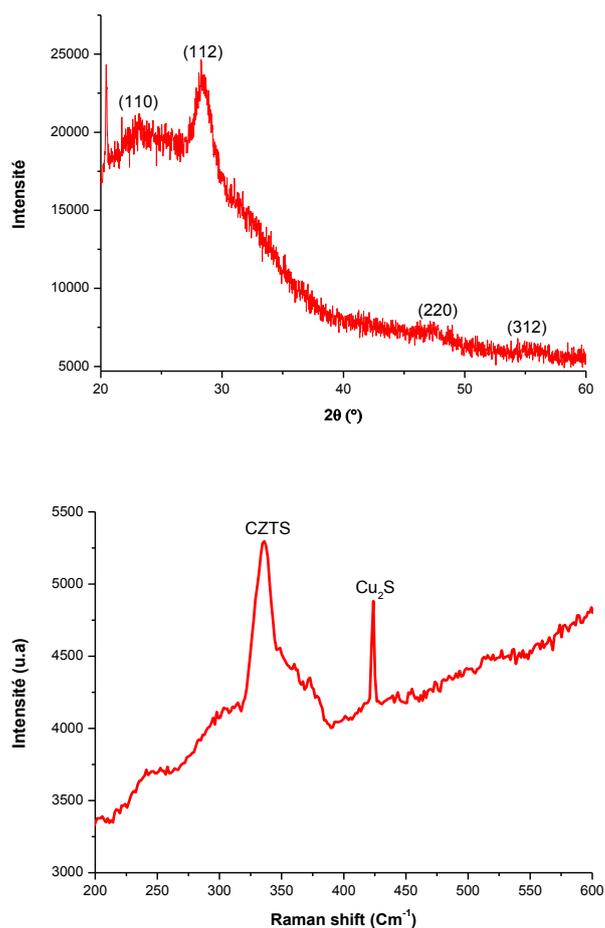


Figure 1 : *Diagramme DRX (a) et Spectre Raman (b)*

A la **Figure 2**, on peut voir l'image MEB du film de CZTS qui montre des grains uniformément distribués et couvrant la surface entière du substrat.

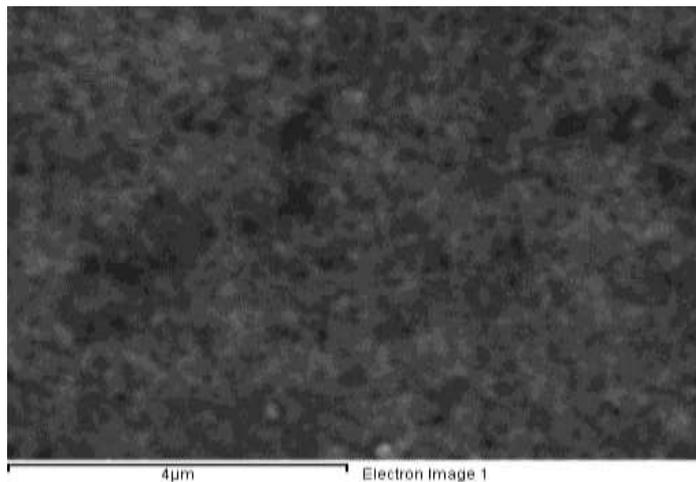


Figure 2 : Morphologie de surface de couches minces CZTS

Les résultats d'EDS dans le **Tableau 1** montrent la composition élémentaire des couches synthétisées. Un traitement de sulfuration/sélénisation aussi bien qu'un temps de recuit approprié est nécessaire pour apporter des améliorations dans les propriétés structurales ainsi que la composition élémentaire.

Tableau 1 : Composition élémentaire des films minces de CZTS

Element	Elemental composition (%)
Cu	19.22
Zn	13.96
Sn	34.50
S	32.32

3-2. Propriétés optiques

Les propriétés optoélectroniques des films synthétisés ont été obtenues par les mesures de la transmission et de l'absorption comme on peut le voir à la **Figure 3**.

La couche déposée par spin coating présente une bonne transmission dans la partie visible des longueurs d'ondes autour de 39 % (**Figure 3a**). Les coefficients d'absorption calculés à partir des données de transmission sont au dessus de 10^4 cm^{-1} . L'énergie de gap a été évaluée à partir du graphe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ en extrapolant la partie linéaire de la courbe au zéro de l'absorption comme on peut le voir à la **Figure 3b**. Une énergie de gap égale à 2.34 eV a été trouvée pour les couches recuits dans l'air qui est en dehors de la marge optimale du gap du CZTS à savoir 1.4-1.5eV [4, 5]. Ce gap élevé peut être attribué aux résidus organiques des précurseurs du composé aux températures et temps de recuit relativement faibles. Il peut également être dû à la présence du composé binaire Cu_2S qui a un gap direct de 2.35eV [17]. A des températures et temps de recuit faibles, le composé peut être bien présent mais entouré de plusieurs impuretés et ce gap élevé pourrait être dû à la présence d'un ou de plusieurs de ces impuretés.

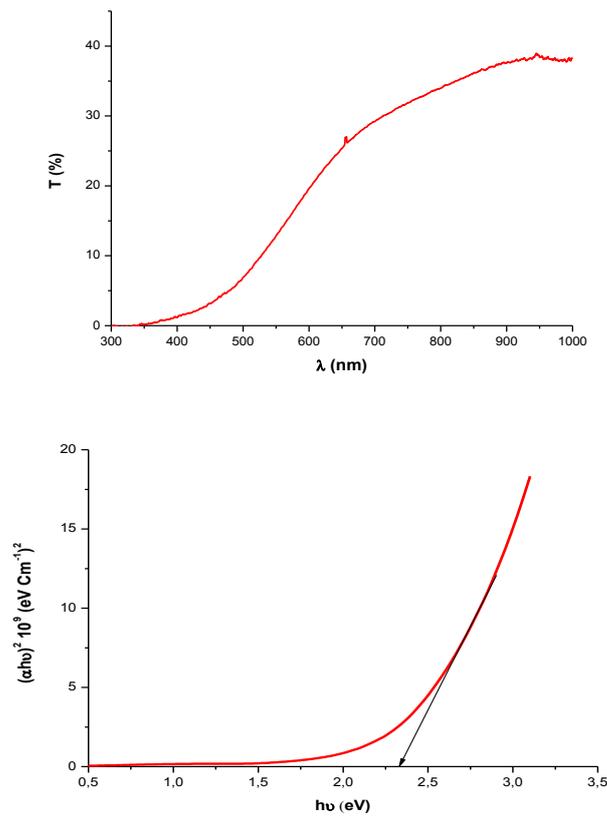


Figure 3 : *Transmission (a) et Absorption optique (b) du film de CZTS déposé par spin coating*

On peut aussi attribuer ce gap élevé à l’environnement de recuit ici l’air qui n’est pas approprié pour garder tous les éléments du composé dans une proportion stœchiométrique. Pawar et al ont rapporté avoir trouvé l’énergie de gap pour le CZTS égale à 2.7 eV avant de faire des recuits dans différents gaz tels que Ar, N₂, N₂+H₂S et l’ont trouvé être dans la marge 1.48-1.7eV après des recuits dans ces différents gaz [18]. Ainsi, l’une des grandes conditions pour synthétiser le composé CZTS par voie chimique avec de très bonnes propriétés optoélectroniques est d’avoir un environnement de recuit convenable aussi bien qu’une température et un temps de recuit appropriés.

4. Conclusion

Les couches minces de Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) ont été synthétisées par la méthode sol-gel et déposées sur des substrats de verre ordinaires par la technique du spin coating. Le recuit a été fait dans l’air. Le spectre de DRX indique que les films obtenus sont de type polycristallin appartenant à une structure kesterite avec une direction privilégiée suivant (112). La spectroscopie Raman montre la présence d’un autre pic qui pourrait être celui du composé binaire Cu₂S due à l’évaporation du soufre durant les différentes étapes de synthèse. Une énergie de gap de 2.34 eV a été obtenue des mesures optiques. Cette valeur pourrait être améliorée en faisant un recuit des couches dans des environnements différents de l’air tels que l’Argon, l’Azote, le Soufre ou un mélange des deux.

Remerciements

Hervé Joël TCHOGNIA est reconnaissant envers l'ICTP (The Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics) et l'ANSOLE (African Network for Solar Energy) pour le support financier dans le cadre du programme INEX de la bourse ANSOLE-ICTP. Les auteurs remercient vivement les chercheurs des laboratoires LMOPS (Metz, France), IES (Montpellier, France) et GOPS (Valencia, Espagne) pour leur aide durant le séjour des chercheurs de l'EPMAER.

Références

- [1] - H. KATAGIRI, K. JIMBO and K. MORIYA, *Proc. 3rd World Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, (2003) p. 2874.
- [2] - H. KATAGIRI, M. NISHIMURA and T. ONOZAWA, *Proc. Power Conversion Conf.*, (1997) p. 1003.
- [3] - H. KATAGIRI, N. ISHIGAKI and T. ISHIDA, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40 (2001) p. 500-504.
- [4] - J. S. SEOL, S. Y. LEE, J. C. LEE, H. D. NAM and K. H. KIM, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 75 (2003) 155-162.
- [5] - F. Y. LIU, K. ZHANG, Y. Q. LAI, J. LI and Z. A. ZHANG, *Electrochemical and Solid State Letters*, 13 (2010) H379-H381.
- [6] - T. M. FRIEDLMEIER, N. WIESER, T. WALTER, H. DITTRICH and H.-W. SCHOCK, *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, (1997).
- [7] - T. TODOROV and D. MITZI. "Shedding light on new frontiers of solar cell semiconductors". IBM. Retrieved 22 August 2012.
- [8] - A. V. MOHOLKAR, S. S. SHINDE, A. R. BABAR, K. U. SIM and Y. B. KWON, *Solar Energy*, 85 (2011) 1354-1363.
- [9] - H. KATAGIRI, K. JIMBO, W. S. MAW, K. OISHI and M. YAMAZAKI, *Thin Solid Films*, 517, (2009) 2455-2460.
- [10] - K. WANG, O. GUNAWAN, T. TODOROV, B. SHIN and S. J. CHEY, *Applied Physics Letters*, 97 (2010) 143508-3.
- [11] - A. ENNAOUI, M. LUX-STEINER, A. WEBER, D. ABOU-RAS and I. KOTSCHAU, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2511-2514.
- [12] - N. MORITAKE, Y. FUKUI, M. OONUKE, K. TANAKA and H. UCHIKI, *physica status solidi (c)*, 6 (2009) 1233-1236.
- [13] - N. NAKAYAMA and K. ITO, *Appl. Surf. Sci.*, 92 (1996) 171-175.
- [14] - N. KAMOUN and H. BOUZOUITA, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5949-5952.
- [15] - C. G. MUNCEA, G. K. PARKERA, S. A. HOLTB and G. A. HOPEA, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, 295 (2007) 152.
- [16] - V. G. RAJESHMON, C. S. KARTHA, K. P. VIJAYAKUMAR, C. SANJEEVIRAJA, T. ABE and Y. KASHIWABA, *Solar Energy*, 85 (2011) 249-255.
- [17] - H. M. PATHAN; J.D. DESAI and C. D. LOKHANDE, *Appl. Surf. Sci.*, 202 (2002) 47-56.
- [18] - B. S. PAWAR, S. M. PAWAR, K. V. GURAV, S. W. SHIN, J. Y. LEE, S. S. KOLEKAR and J. H. KIM, *ISRN Renewable Energy*, 934575 (2011) 5 doi:10.5402/2011/934575.