

Influence des paramètres de dépôts et du recuit sur les cellules solaires à couches minces de Sb_2S_3 par pulvérisation pyrolytique sous vide

Rayene Merah

Laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LCMI)
Université Frères Mentouri
Constantine 1
Constantine, Algérie
rayene.merah@doc.umc.edu.dz

Nouhaila Benaissa

Laboratoire de physique de la matière condensée (LPMC)
Université Chouaib Doukkali
El-Jadida, Maroc
nouhailaben285@gmail.com

Abdessamad El Kanouny

Laboratory of Heterostructures and Multifunctional Materials (HeCoMat)
National Institute of Materials Physics
Magurele, Romania
abdessamad.elkanouny@infim.ro

Messaoud Tamin

¹ Laboratoire de Dosage, d'Analyse et de Caractérisation à Haute Résolution (LDAC)

Université Ferhat Abbas Sétif-1
Sétif, Algérie

² Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB UMR 6303 CNRS)

Université de Bourgogne Europe
Dijon, France
<https://orcid.org/0009-0008-7713-9285>

Andrei Gabriel Tomulescu

Laboratory of Heterostructures and Multifunctional Materials (HeCoMat)
National Institute of Materials Physics
Magurele, Romania
<https://orcid.org/0000-0002-3025-6854>

Viorica Stancu

Laboratory of Heterostructures and Multifunctional Materials (HeCoMat)
National Institute of Materials Physics
Magurele, Romania
<https://orcid.org/0000-0003-3496-402X>

Lucia Nicoleta Leonat

Laboratory of Heterostructures and Multifunctional Materials (HeCoMat)
National Institute of Materials Physics
Magurele, Romania
<https://orcid.org/0000-0003-3496-402X>

Warda Darenfad

Laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LCMI)
Université Frères Mentouri
Constantine 1
Constantine, Algérie
daranfed.warda@umc.edu.dz

Aurelian Catalin Galca

Laboratory of Heterostructures and Multifunctional Materials (HeCoMat)
&
Centre International de Formation et de Recherche Avancées en Physique
National Institute of Materials Physics
Magurele, Romania
<https://orcid.org/0000-0002-1914-4210>

Résumé— Dans le cadre de ces travaux, des cellules solaires à base de Sb_2S_3 ont été fabriquées dans une configuration de *superstrate* à l'aide d'une pulvérisation pyrolytique sous vide, une technique qui fonctionne dans une atmosphère d'azote à pression contrôlée afin de limiter l'oxydation, et une approche qui n'est pas couramment mentionnée dans la littérature. Les effets du temps de dépôt, du débit et de la température de recuit sur les performances photovoltaïques (PV) ont été étudiés. Trois séries de dispositifs ont été fabriquées, la série 3 ayant été étudiée en détail afin d'évaluer l'impact de la température de recuit. La caractérisation structurelle (DRX, Raman), optique (transmittance), morphologique (coupe transversale) et électrique J-V a révélé que les paramètres de dépôt et le recuit exercent une forte influence sur la cristallinité, l'épaisseur et la collecte des porteurs. Les films plus fins, obtenus avec un temps de dépôt et un débit plus faible, ont présenté les meilleures performances électrique J-V, avec un rendement de conversion énergétique d'environ 1 %.

Mots-clés— Sb_2S_3 , Couches minces, Cellules solaires, Pulvérisation pyrolytique sous vide, Hétérostructure

I. INTRODUCTION

Les chalcogénures d'antimoine ($\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$) sont apparus comme des matériaux prometteurs, abondants sur Terre et stables, capables d'absorber la lumière pour des applications photovoltaïques (PV). En particulier, le Sb_2S_3 combine des propriétés optoélectroniques favorables, telles qu'un coefficient d'absorption élevé ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$), une bande interdite directe d'environ 1,7 eV, une longue durée de vie des porteurs photo-générés et une faible toxicité, ce qui en fait un candidat intéressant pour les cellules solaires à couche mince [1-3]. Des avancées récentes, notamment le dépôt par pulvérisation pyrolytique, ont démontré des rendements de conversion énergétique pouvant atteindre 4,0 % [2,4], ce qui montre un bon potentiel pour des cellules solaires évolutives et peu coûteuses.

Dans ce travail, nous avons utilisé la pulvérisation pyrolytique sous vide (PPV), un système conçu pour la recherche avancée sur les couches minces, en particulier pour le développement de cellules solaires. Contrairement à la pulvérisation pyrolytique classique, la pyrolyse par pulvérisation sous vide fonctionne dans une atmosphère inerte en utilisant un purgeur d'azote [5,6], ce qui est particulièrement important pour les matériaux tels que les sulfures métalliques et les chalcogénures [7], qui sont très sensibles à l'oxydation pendant la synthèse [8]. En utilisant de l'azote pur, le système minimise la présence d'oxygène qui pourrait réagir avec les films déposés pendant le processus de pulvérisation.

L'un des principaux défis du système consiste à obtenir un débit stable et contrôlé, qui est directement lié à la variation de pression dans la chambre. Dans le procédé habituel de pyrolyse par pulvérisation, où le dépôt se produit dans l'air ambiant, la pression dans la chambre de pulvérisation est égale à la pression atmosphérique extérieure, car le système n'est pas isolé. Cependant, dans une chambre isolée comme celle de notre système, lorsque la pression interne dépasse celle du gaz porteur de la buse, un débit non uniforme ou discontinu se produit. Ce changement dans la dynamique de pulvérisation entraîne une instabilité dans la taille des gouttelettes, ce qui a un impact crucial sur la morphologie et l'uniformité du film. Pour surmonter ce problème, un contrôle manuel constant de la pression de l'azote de purge pendant le processus est nécessaire.

Dans ce travail, nous avons étudié les effets des paramètres de dépôt, à savoir : le temps de dépôt, le débit de flux de la solution et la température de recuit, sur les performances photovoltaïques des cellules solaires.

I. SECTION EXPÉRIMENTALE

A. Préparation des solutions

Pour la préparation du film de Sb_2S_3 , 0,3 mole de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (thiourée, 99,0 %) a été dissoute dans du méthanol absolu ($\geq 99,8\%$) et agitée pendant 30 minutes, ensuite, 0,1 mol de SbCl_3 (chlorure d'antimoine (III), 99,0 %) a été ajouté et la solution a été agitée pendant 1 heure de plus. La couche de P3HT a été obtenue à partir d'une solution de P3BT (0,01 g) dissoute dans du chlorobenzène (0,99 mL) et agitée jusqu'à dissolution complète.

B. Fabrication des cellules

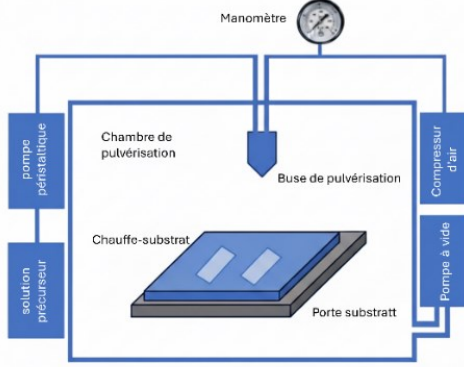


Fig.1. Schéma de pulvérisation pyrolytique sous vide (PPV) [6].

Les cellules solaires Sb_2S_3 ont été fabriquées selon une configuration *superstrate* (verre/FTO/ TiO_2 / Sb_2S_3 /P3HT/PEDOT:PSS/Au). La solution précurseur étant pulvérisée sur le substrat FTO/ TiO_2 à 200 °C sous atmosphère d'azote, avec un gaz porteur à une pression de 1,5 bar. Cette étape a été réalisée à l'aide d'une pulvérisation pyrolytique sous vide. Afin d'étudier l'effet des paramètres de dépôt et de recuit. Trois séries de films minces de Sb_2S_3 ont été préparées, chaque série comprend trois échantillons recuits à différentes températures, dont les détails sont présentés dans le tableau 1. La couche de P3HT a ensuite été appliquée par centrifugation sur les substrats TiO_2 / Sb_2S_3 à 66 tours/min pendant 50 s, et recuite à 130 °C pendant 5 min, puis une couche de PEDOT:PSS a été déposée par centrifugation à 99 tours/min pendant 60 s, et recuite à 100 °C pendant 10 min, les deux couches étant traitées sous atmosphère d'azote.

Table 1. Paramètres de dépôt des couches minces de Sb_2S_3

Série (S)	Débit de flux (mL/min)	Temps dépôt (min)	Température de recuit (Celsius)
S1	2	8	S1-280, S1-300, S1-320
S2	2	6	S2-280, S2-300, S2-320
S3	1	6	S3-280, S3-300, S3-320

C. Caractérisation

Les échantillons S2-300, S3-280, S3-300 et S3-320 ont été choisis pour une caractérisation structurale et optique détaillée sur la base de leur réponse photovoltaïque initiale. Les analyses structurales ont été réalisées par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie Raman. Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés en géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ en utilisant le rayonnement $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, $K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$, $K\alpha_2 = 1,54439 \text{ \AA}$).

Les données ont été collectées dans l'intervalle de 20 compris entre 10 et 60°, avec un pas de 0,02° et un temps de comptage d'environ 1 s par pas. La spectroscopie Raman a été effectuée avec une longueur d'onde d'excitation de 532 nm. Les observations morphologiques en coupe transversale ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope Gemini 500 (ZEISS), avec une tension d'accélération de 3 kV. Les propriétés optiques ont été étudiées par spectroscopie de transmittance UV-Vis, tandis que les propriétés électriques et les performances des cellules ont été évaluées par mesures courant-tension (J-V) sous lumière simulée avec une intensité d'irradiation de 98 mW/cm^2 , réalisées pour l'ensemble des échantillons.

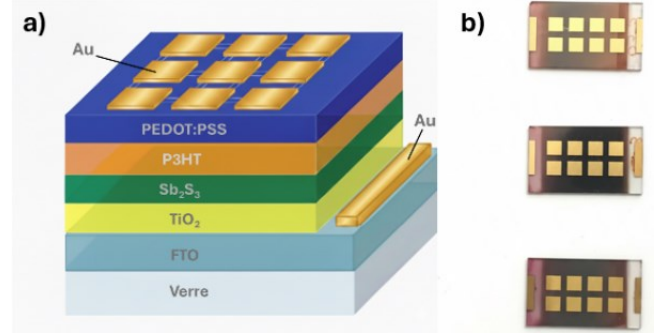


Fig.2. (a) Représentation schématique de la structure de la cellule solaire. (b) Photo des dispositifs fabriqués.

II. RÉSULTATS ET DISCUSSION

A. Performances photovoltaïques

Les performances photovoltaïques des cellules solaires Sb_2S_3 fabriquées sont présentées dans la figure 2. Les valeurs V_{oc} restent relativement faibles (0,05 à 0,35 V), avec quelques variations entre les séries, ce qui indique une recombinaison et pertes aux interfaces dans ces échantillons. La série 3 présente une amélioration notable de la tension V_{oc} par rapport aux séries 1 et 2 et l'échantillon recuit à 280 °C (S3-280) affichant la tension V_{oc} la plus élevée parmi ceux recuits à 300 et 320 °C. Ce comportement indique que des températures de recuit plus élevées favorisent les pertes par recombinaison, car un recuit supérieur à 300 °C forme des agrégats pyramidaux qui introduisent des défauts, augmentent la rugosité de la surface et renforcent la recombinaison [9]. La densité de courant de court-circuit (J_{sc}) est très faible dans la série 1, augmente légèrement dans la série 2 et s'améliore encore dans la série 3 (avec un temps de dépôt plus court et un débit plus faible), atteignant un maximum de 10 mA/cm^2 . Ces résultats montrent qu'une épaisseur excessive de l'absorbeur entraîne un transport de charge inefficace et une recombinaison accrue avant que les porteurs n'atteignent les contacts [4]. Cependant, les valeurs J_{sc} semblent largement indépendantes de la température de recuit. Le facteur de remplissage (FF) de la plupart des dispositifs se situe entre 20 et 35 %, ce qui indique des pertes résistives importantes, la valeur maximale étant observée pour S3-280. En revanche, la série 1 présente un PCE presque nul pour toutes les températures de recuit, tandis que la série 2 ne présente qu'une légère amélioration (0,2 %). En conséquence, le meilleur rendement de conversion énergétique (PCE) est obtenu par l'échantillon S3-280, qui atteint 1 %.

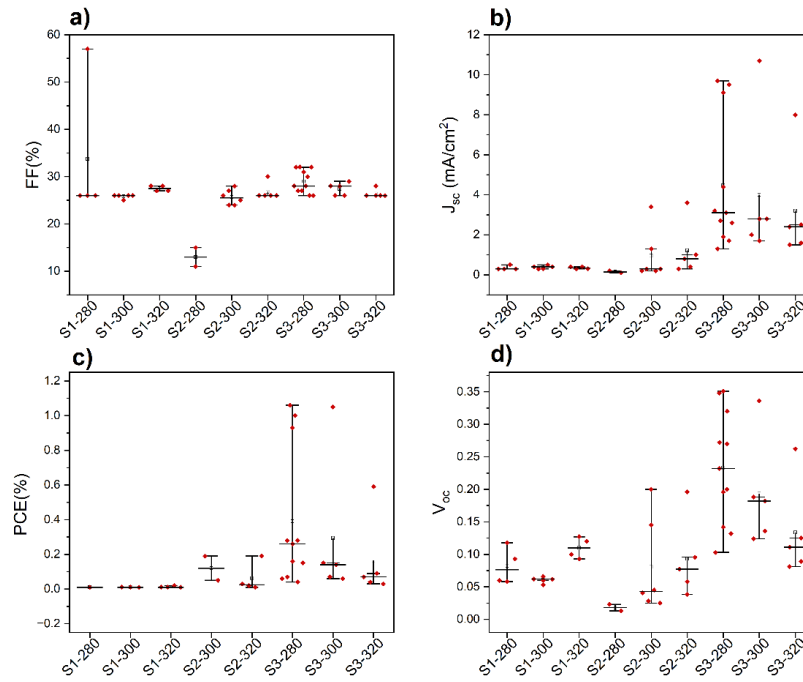


Fig.3. Paramètres photovoltaïques des cellules solaires Sb_2S_3 mesurés pour différents contacts : a) Facteur de remplissage (FF), b) Densité de courant de court-circuit (J_{sc}), c) Rendement de conversion énergétique (PCE), d) Tension en circuit ouvert (V_{oc}).

B. Analyse structurelle et optique

Les diagrammes XRD de la structure verre/FTO/ TiO_2 / Sb_2S_3 /P3HT/PEDOT:PSS/Au sont présentés à la figure 4b. Tous les échantillons présentent des pics relativement bien définis correspondant à la phase orthorhombique du Sb_2S_3 . Les échantillons présentant un temps de dépôt plus long (S1-280) et un débit plus élevé (S2-300) présentent des pics XRD plus intenses que ceux déposés avec des temps plus courts et des débits plus faibles (série 3), ce qui indique que ces deux paramètres ont un effet positif sur la cristallinité des films. Le pic situé autour de $44,5^\circ$ peut être attribué à la réflexion 123 de SbO_2 , qui devient plus intense dans le film recuit à 320°C , en accord avec la caractéristique Raman (114 cm^{-1}) pour (S3-320), confirmant une oxydation partielle à température plus élevée.[9]

Les spectres Raman (Fig. 4a) présentent des pics caractéristiques nets correspondant à la stibnite cristalline Sb_2S_3 pour tous les échantillons, confirmant ainsi la réussite de la cristallisation. Il convient de noter que l'échantillon 02-2, qui a été déposé avec un débit de solution plus élevé, présente des pics plus nets. La bande centrée à 142 cm^{-1} est observée dans l'échantillon recuit à 280°C . Ce pic est attribué au mode vibrationnel E_g de l'anatase TiO_2 . De plus, un pic Raman à 114 cm^{-1} faiblement visible dans l'échantillon 03-1 recuit à 280°C devient plus intense à 320°C (S3-320), ce qui peut être attribué à Sb_2O_3 , indiquant que des températures de recuit plus élevées favorisent l'oxydation partielle de Sb_2S_3 . Les bandes Raman principales observées à $100, 156, 189, 237, 281, 302$ et 310 cm^{-1} correspondent à la phase Sb_2S_3 . Selon la théorie des groupes, Sb_2S_3 présente 30 modes actifs Raman : $10 A_g, 5 B_{1g}, 10 B_{2g}$ et $5 B_{3g}$. Parmi ceux-ci, les modes A_g observés à $100, 156, 189, 281$ et 313 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'étirement Sb-S. Le mode B_{1g}/B_{3g} à 238 cm^{-1} est également observé. [10,11].

Les images transversales (Fig. 4c) confirment la formation d'une hétérostructure avec des couches distinctes correspondant à FTO, TiO_2 , Sb_2S_3 et P3HT. L'épaisseur du film diminue avec un débit plus faible. À 280°C (S3-280), le film

Sb_2S_3 est plus fin (**122 nm**) et plus compact, facilitant ainsi la collecte des charges, ce qui correspond à des valeurs J_{sc} plus élevées. En revanche, S2-300 présente un film Sb_2S_3 beaucoup plus épais (**702 nm**), tandis que S3-300 présente une épaisseur intermédiaire de **264 nm**.

Le spectre de transmittance optique (Fig. 4d) indique que l'échantillon S2-300 présente une transmittance très faible, bloquant la majeure partie de la lumière incidente. La série S3 présente une transmittance plus élevée, atteignant jusqu'à 42 % près de 900 nm , avec seulement de légères variations liées au recuit, qui peuvent être attribuées à de légères différences d'épaisseur. Le bord d'absorption, situé autour de $600\text{--}700\text{ nm}$, correspond à la bande interdite optique du Sb_2S_3 . D'après l'analyse du graphique de Tauc (Fig. 4e), les valeurs de la bande interdite ont été estimées à **1,92 eV, 1,93 eV et 1,92 eV** pour S3-280, S3-300 et S3-320. Le recuit n'influence que légèrement la bande interdite et les valeurs sont proches de celles rapportées pour Sb_2S_3 . [11]

III. CONCLUSION

Des cellules solaires en verre/FTO/ TiO_2 / Sb_2S_3 /P3HT/PEDOT:PSS/Au ont été fabriquées avec succès à l'aide d'une technique de pulvérisation pyrolytique sous vide (PPV) qui n'est pas couramment mentionnée dans la littérature. Trois séries présentant des paramètres de dépôt et des conditions de recuit différents ont été testées, et la série 3, qui a atteint le meilleur rendement ($\sim 1\%$) (S3-280), a été sélectionnée pour une analyse structurelle, optique et morphologique détaillée. Les résultats confirment que les conditions de dépôt et la température de recuit exercent une forte influence sur la qualité du film, la collecte de porteurs de charge et les performances du dispositif. Les travaux futurs se concentreront sur l'amélioration du contrôle du processus afin d'obtenir des couches plus homogènes, l'optimisation du recuit post-dépôt, l'épaisseur de l'ETL et l'introduction de stratégies de passivation visant à réduire la recombinaison et à améliorer l'efficacité.

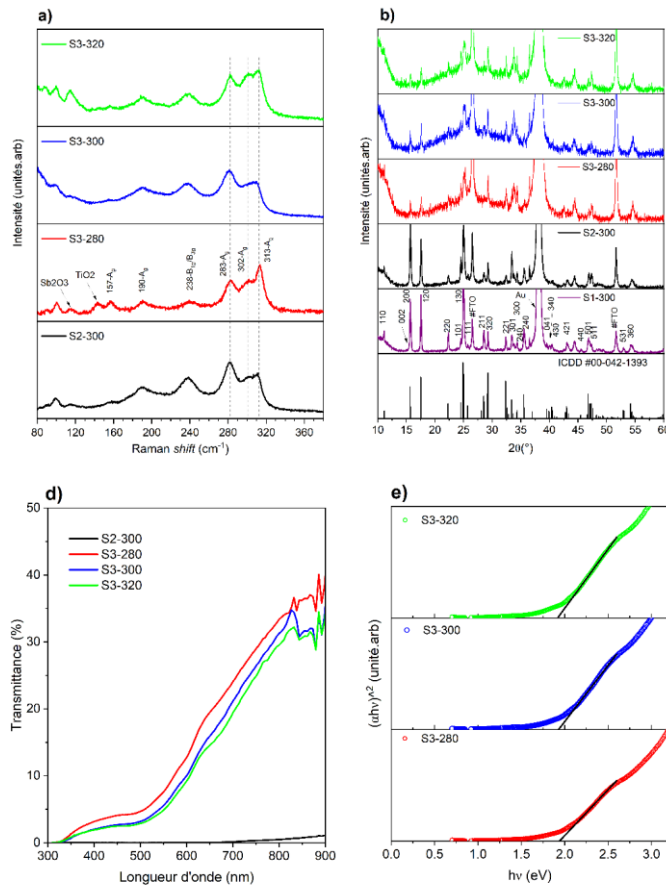


Fig.4. (a) Spectres Raman des dispositifs verre/FTO/TiO₂/Sb₂S₃/P3HT/PEDOT:PSS/Au ; (b) Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des dispositifs ; (c) Image MEB en coupe transversale ; (d) Spectres de transmittance optique des cellules solaires Sb₂S₃ ; (e) Tracés de Tauc des cellules solaires Sb₂S₃.

REMERCIEMENTS

R.M. remercie *European Cooperation in Science and Technology* pour le STSM réalisé en Roumanie, dans le cadre l'Action CA21148 : *Research and International Networking on Emerging Inorganic Chalcogenides for Photovoltaics (RENEW-PV)*. Les auteurs expriment leur gratitude au Ministère roumain de l'Éducation et de la Recherche, pour le soutien financier apporté dans le cadre du projets Nucleu PN23080303 (contrat n° 28N/12.01.2023) et UEFISCDI ERANET-M-3-ERANET-Ligthcell (contrat n° 19/15.03.2024).

RÉFÉRENCES

- [1] J. S. Eensalu, K. Tõnsuaadu, I. O. Acik, and M. Krunk, "Sb₂S₃ thin films by ultrasonic spray pyrolysis of antimony ethyl xanthate," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 137, p. 106209, 2022.
- [2] T. Dedova, R. Krautmann, M. Rusu, A. Katerski, M. Krunk, T. Unold, N. Spalatu, A. Mere, J. Sydorenko, M. Sibiński, and I. O. Acik, "Sb₂S₃ solar cells with TiO₂ electron transporting layers synthesized by ALD and USP methods," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 280, p. 113279, 2025.
- [3] P. Abraham, S. Shaji, D. A. Avellaneda, J. A. Aguilar-Martínez, and B. Krishnan, "Sb₂S₃ thin films: From first principles to in situ crystalline thin film growth by ultrasonic spray pyrolysis," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 156, p. 107269, 2023.
- [4] E. Gilshtein, H. M. Gupta, A. M. P. Enevoldsen, C. Besleaga, A. C. Galca, and S. Canulescu, "Superstrate structured Sb₂S₃ thin-film solar

cells by magnetron sputtering of Sb and post-sulfurization," *Mater. Des.*, vol. 258, p. 114621, 2025.

- [5] "Vacuum spray pyrolysis automated equipment," Holmarc. [Online]. Available: https://www.holmarc.com/vacuum_spray_pyrolysis_automated_equipment.php
- [6] N. Aravind and M. Kumar, "Effect of substrate temperature on the properties of Cu₂FeSnS₄ thin films by vacuum spray pyrolysis and fabrication of p-n heterojunction devices," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 34, 2023.
- [7] Y. Yorozu, M. Hirano, K. Oka, and Y. Tagawa, "Electron spectroscopy studies on magneto-optical media and plastic substrate interface," *IEEE Transl. J. Magn. Japan*, vol. 2, pp. 740–741, August 1987 [Digests 9th Annual Conf. Magnetics Japan, p. 301, 1982].
- [8] R. Parize, T. Cossuet, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, E. Appert, and V. Consonni, "In situ analysis of the crystallization process of Sb₂S₃ thin films by Raman scattering and X-ray diffraction," *Materials & Design*, vol. 121, pp. 1–10, 2017.
- [9] J. S. Eensalu, A. Katerski, E. Kärber, I. Oja Acik, A. Mere, and M. Krunk, "Uniform Sb₂S₃ optical coatings by chemical spray method," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 10, pp. 198–210, 2019.
- [10] V. Rotaru, P. Vidal-Fuentes, X. Alcobe, T. Jawhari, A. López-García, A. Pérez-Rodríguez, I. Becerril-Romero, V. Izquierdo-Roca, and M. Guc, "Structural and vibrational properties of Sb₂S₃: Practical methodologies for accelerated research and application of this low dimensional material," *iScience*, vol. 27, no. 4, 2024.
- [11] M. Zhang, D. Yoo, Y. Kang, W. Park, J. I. Lee, Y. Kim, Y.-H. Hwang, et D. Lee, "Ni addition effects on physical properties of spin-coated Sb₂S₃ semiconducting compound thin films," *Applied Surface Science*, vol. 607, p. 155022, 2023.