

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mon père :

Pour sa patience et ses considérables sacrifices pour me faire parvenir à ce niveau d'étude.

Ma mère :

Pour son grand amour, ses sacrifices et toute l'affection qu'elle m'a toujours offerte.

Mes frères et ma sœur :

Pour leurs encouragements et leurs amours.

Tous ceux qui m'ont enseigné :

Pour le sacrifice de temps qu'ils m'ont toujours offert ainsi que leur patience.

Tous mes collègues et mes ami(e)s.

Mohamed

Remerciements

Ce travail a été réalisé, dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Université de Sfax et l'Université de Nantes, à l'Unité de Recherche de l'Etat Solide de la Faculté des Sciences de Sfax (FSS) sous la direction de M. **Faouzi Hlel**, Professeur à l'Institut préparatoire aux études d'ingénieurs de Sfax (Université de Sfax) et à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, au Laboratoire Matériaux Inorganiques pour l'Optique et le Stockage, sous la direction de M. **Alain Ladond**, Professeur à la Faculté des Sciences et des Techniques de Nantes (Université de Nantes) et Mme **Catherine Guillot-Deudon**, Ingénieur de recherche au CNRS.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à M. **Guy Ouvrard**, directeur de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel et M. **Stephane Jopic** directeur de recherche au CNRS de m'avoir accueilli et de travailler avec eux durant ces trois années.

Mes remerciements et sans doute les plus vifs, sont adressés à M. **Mohamed Gargouri** et M. **Kamel Guidara**, Professeurs à la faculté de Sciences de Sfax de m'avoir accueilli au sein du l'Unité de recherche durant mon mastère et ma thèse.

Ma plus grande gratitude et le plus grand respect à M. **Alain Lafond**, Professeur à l'Université de Nantes, et Mme **Catherine Guillot-Deudon**, Ingénieur de recherche au CNRS, qui m'ont accueilli dans leur laboratoire et qui ont dirigé ma thèse avec compétence, qu'ils acceptent mes remerciements pour leur disponibilité, leurs conseils et leurs encouragements.

J'exprime toute ma gratitude et mes respects à M. **Faouzi Hlel**, Professeur à l'Université de Sfax, qui m'a prodigué de précieux conseils et

directives durant mon recherche. Je tiens vivement à lui adresser ma reconnaissance pour sa compétence scientifique qu'il m'a témoignée durant la préparation de ce mémoire.

Je remercie vivement M. **Etienne Gaudin**, Professeur à l'Université de Bordeaux et M. **Laurent Cario**, Professeur à l'Université de Nantes pour l'attention apportée de suivre l'avancement de ma thèse durant ces trois années et me donner l'autorisation d'inscription chaque année, à l'Université de Nantes, je suis très heureux de leur exprimer mes profondes salutations.

Je suis extrêmement sensible à l'honneur que m'ont fait Mme **Smiri Leila**, Professeur à l'Université de Carthage et M. **Jouini Nouredine**, Professeur à l'Université de Paris XIII, qui ont accepté la lourde tâche d'être rapporteurs de ce mémoire. Je leur exprime toute ma reconnaissance pour le temps et l'énergie qu'ils y ont consacrés et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens à remercier M. **Mohamed Gargouri**, Doyen de la faculté de Sciences de Sfax (Université de Sfax), j'exprime mes respectueux remerciements pour l'intérêt particulier qu'il a apporté à cette étude d'avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury.

Mes remerciements vont également à M. **Alain Lafond**, Professeur à l'Université de Nantes, pour sa participation à ce jury de thèse en tant qu'examineur.

Je remercie également, M. **Kamel Khirouni**, Professeur à l'Université de Gabès et la doctorante **Boutheina Cherif** de leurs aides de réaliser des mesures électriques.

Un grand merci au personnel : techniciens et ingénieurs de l'Institut de Matériaux Jean Rouxel. En particulier, M. **Pierre-Emmanuel Petit** (RX), **Nicolas Stephant**, **Luan Nguyen** (MEB), **Jean-Yves Mevellec** (Raman), **Michael Paris** (RMN), **Florian Massuyeau** (Optique) et **Laurant**

Cournede (Informatique) dont par leurs compétences ont contribué à l'avancement de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à, M. **Bassem Louati**, Maître de Conférences à l'Université de Sfax et le doctorant **Omar Eulleuch** de leurs aides de comprendre les formalismes de modélisation des propriétés électriques des semi-conducteurs lors de la préparation de mastère de **Omar**.

Bref, mes grands remerciements à tous les membres de l'équipe MIOPS (**Léo, Pascaline, Xavier, Philipe, Rémi, Houda, Martine**, et les autres) pour l'ambiance très agréable durant mes séjours avec eux à Nantes.

Je suis très reconnaissant à tous les chercheurs et enseignant-chercheurs de l'Unité de recherche de la matière condensée de la faculté des Sciences de Sfax, en particulier : **Rim, Rzouga, Karim, Iskandar, Makram, Abdallah, Nejeh, Rahma, Marwa, Houcem** et les autres. Pour toutes aides durant la période de la réalisation de ce mémoire.

Merci infiniment, à tous qui sont chère(s).

Mohamed HAMDI

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	2
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	5

Chapitre I: Données bibliographiques

I. DISPOSITIFS PHOTOVOLTAÏQUES	7
1. <i>Histoires d'énergies renouvelables</i>	7
2. <i>L'énergie solaire</i>	7
2-1. L'énergie solaire thermique	7
2-2. L'énergie solaire photovoltaïque.....	8
3. <i>Les semi-conducteurs</i>	8
4. <i>Jonctions pn</i>	9
5. <i>Les différents paramètres de la cellule photovoltaïque</i>	10
6. <i>Les différentes filières photovoltaïques</i>	12
6-1. Panneaux en silicium cristallin (1 ^{ère} génération).....	12
6-1-a. Silicium monocristallin	12
6-2-b. Panneaux en silicium polycristallin	12
6-2. Panneaux à couche mince (2 ^{ème} génération)	13
6-2-a. Tellurure de Cadmium (CdTe)	13
6-2-b. Les cellules CIS et CIGS.....	13
6-3. Les nouvelles technologies (3 ^{ème} génération)	14
II. ETAT DE L'ART.....	15
1. <i>Pourquoi s'intéresser à CZTS ?</i>	15
2. <i>Rappels de quelques structures cristallographiques</i>	16
2-1. Structures ZnS.....	16
2-1-a. La sphalérite	16
2-1-b. La wurtzite	17
2-2. Structure cristallographiques des composés étudiés	17
2-2-a. Structure Cu ₂ ZnSnS ₄	18
2-2-b. Structure Cu ₂ ZnSiS ₄	19

III. LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE COMPLEXE	20
1. Principe de la mesure	20
2. Interprétation des diagrammes d'Argand.....	21
3. Les différents types des circuits équivalents	22
3-1. Cas d'un échantillon polycristallin	22
3-2. Cas d'électrodes bloquantes	23
3-3. Cas d'électrodes semi-bloquantes.....	23
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	24

Chapitre II: Techniques expérimentales utilisées

I. INTRODUCTION	27
II. METHODE DE SYNTHESE	27
III. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE COUPLE A UN ANALYSEUR ELEMENTAIRE EDX	28
1. Principe	28
2. Préparation de l'échantillon	29
IV. DIFFRACTION DES RAYONS X.....	30
1. Principe	30
2. Diffraction des rayons X sur monocristal	31
2-1. Choix du cristal.....	31
2-2. Fixation du cristal.....	31
2-3. Appareillage	31
3. Diffraction des rayons X sur poudre.....	32
V. DIFFUSION RAMAN	33
1. Histoire et principe	33
2. Caractéristiques de la technique.....	35
2-1. points forts.....	35
2-2. points faibles.....	36
VI. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	36
VII. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE COMPLEXE	37
1- Principe	37
2. Montage et protocole expérimental.....	38
VIII. ABSORPTION OPTIQUE	39
MESURE.....	39
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	41

Chapitre III: Études cristallographiques

I. GENERALITES.....	43
1. Rappel sur les deux structures de base	43
2. Nomenclature des composés.....	44
II. DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRE.....	45
1. Généralités sur les poudres.....	45
2. Affinement d'un diffractogramme expérimental	45
1-1. Affinement par la méthode de Le Bail.....	45
1-2. Affinement Riedveld	46
3. Résultats et discussions	47
3-1. Pour $0 \leq x \leq 0,5$ (solution solide)	47
3-2. Pour $0,5 < x < 0,8$ (mélange de deux phases : quadratique et orthorhombique)	50
3-3. Pour $x > 0,8$ (structure orthorhombique)	51
➤ Conclusion	52
III. ANALYSE CHIMIQUE.....	53
1. Résultats d'EDX pour la solution solide quadratique ($0 \leq x \leq 0,5$)	54
2. Résultats d'EDX dans la région de deux phases ($0,5 < x < 0,8$)	56
3. Résultats d'EDX pour la solution solide orthorhombique ($0,8 \leq x \leq 1$).....	57
IV. DIFFRACTION DES RAYONS X SUR MONOCRISTAUX	58
1. Méthode de synthèse des cristaux.....	58
2. Etude structurale.....	58
2-1. Etude structurale des monocristaux obtenus à phase quadratique .	58
2-2. Etude structurale du composé $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{0.210(4)}\text{Si}_{0.790(4)}\text{S}_4$	61
V. CONCLUSIONS	63
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	64

Chapitre IV: Études optiques et spectroscopiques

I. ÉTUDE OPTIQUE	65
1. Bref rappel	65
2. Évolution du gap en fonction du taux de silicium.....	66
2-1. Gap optique dans la solution solide quadratique ($0 \leq x \leq 0,5$).....	66

2-2. Gap optique dans la région biphasée et dans la solution solide orthorhombique	68
3. Effet de broyage	69
II. ÉTUDES SPECTROSCOPIQUES.....	71
1. Spectroscopie de diffusion Raman.....	71
1-1. Généralités sur l'effet Raman.....	71
1-2. Résultats de mesure.....	71
1-2-a. Solution solide quadratique	72
1-2-b. Solution solide orthorhombique	76
2. La résonance magnétique nucléaire (RMN).....	77
2-1. Généralités sur la RMN	77
2-2. Les différentes interactions.....	77
2-2-a. Le déplacement chimique	77
2-2-b. L'interaction dipolaire.....	78
2-2-c. L'interaction quadripolaire.....	78
2-3. Résultats et discussion	79
2-3-a. La rotation à l'angle magique	79
2-3-b. Introduire les mesures	79
2-3-c. Résultats	79
2-3-c-1. RMN de ¹¹⁹ Sn	79
2-3-c-2. RMN de ⁶⁵ Cu	81
2-3-c-3. RMN de ²⁹ Si.....	82
III. CONCLUSIONS	83
RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUE	84

Chapitre V: Études électriques

I. INTRODUCTION	87
II. CONDITIONS EXPERIMENTALES	87
III. ÉTUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DU COMPOSE A0.....	87
1. Circuit équivalent	87
2. Détermination des paramètres du circuit équivalent.....	89
3. La conductivité en régime alternatif (σ_{ac})	92
IV. ÉTUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DES COMPOSES A01 ET A04.....	94
1. Spectres d'impédances	94
2. Étude de la conductivité en régime alternatif.....	96

V. ÉTUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES DU COMPOSE A05.....	98
1. <i>Analyse des spectres de Nyquist</i>	98
2. <i>La conductivité en régime alternatif</i>	103
VI. ÉTUDE DES RÉGIMES DE CONDUCTION.....	104
1. <i>Diagrammes de bandes</i>	104
2. <i>Régimes de conduction</i>	104
2-1. Étude de la région I	105
2-2. Étude de la région II	107
VII. CONCLUSIONS	110
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	111
CONCLUSIONS GENERALES	114
ANNEXES	117



Introduction générale

Introduction générale

Dans les prochaines années, la consommation de l'énergie que connaît le monde ne fera que croître à cause de l'augmentation de la population mondiale et du développement des sociétés. *Une grande partie de l'énergie consommée en 2009 dans le monde (plus de 85%) provient de gisement de combustibles fossiles : pétrole (33%), gaz (21%), charbon (28%) et uranium (7%)* "**D'après l'Agence Internationale de l'Energie en 2012**", ces énergies sont considérées comme des énergies de stock, elles sont épuisables et posent plusieurs problèmes : épuisement des réserves naturelles pour des applications non recyclables, impacts économiques et sur l'environnement (réchauffement climatique). Pourtant, la limitation de ces réserves conduit les pays industrialisés à chercher et développer des nouvelles sources d'énergie, qui sont à leur portée telle que l'hydroélectricité, l'énergie nucléaire et l'énergie éolienne. Ces sources comportent des inconvénients : l'hydroélectricité peut avoir des impacts négatifs sur la faune et la flore. L'énergie nucléaire n'est pas vraiment une énergie propre, elle génère des déchets radioactifs et présente des risques d'accidents graves. Alors que pour l'énergie éolienne, le point faible est sa dépendance au caractère intermittent du vent et sa répartition non uniforme. Une des solutions les plus prometteuses pour les futures générations, est le développement de l'énergie solaire qui est une source largement disponible, propre et relativement efficace. Elle est considérée de plus en plus comme une source énergétique qui pourrait couvrir une part importante de nos besoins en électricité.

La production d'électricité par conversion photovoltaïque de l'énergie solaire se produit au sein de matériaux semi-conducteurs qui ont comme propriété de libérer leurs porteurs de charge (électrons et trous) après absorption des photons de la lumière solaire. Cette technologie a atteint un stade industriel en utilisant en grande partie les cellules à base de silicium cristallin. Cependant, un grand nombre d'équipes de recherches travaillent sur d'autres matériaux comme Cu(In,Ga)Se_2 [1-2] et CdTe pour fabriquer des cellules solaires en couches minces permettant d'économiser à la fois les matériaux actifs et l'énergie utilisée pour leur fabrication. Les rendements obtenus pour ces technologies dépassent les 20% [3]. Malheureusement, ces matériaux sont à base d'éléments soit rares et coûteux ou toxiques comme l'indium et le cadmium ce qui pourrait compromettre le développement de ces filières. C'est pourquoi, des efforts de recherche sont faits pour le développement de cellules

photovoltaïques en couches minces à partir d'éléments abondants et non toxiques. C'est le cas de la technologie basés sur les dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (notés CZTS) [4-6]. Le matériau CZTS à des propriétés optiques et électroniques intéressantes : une bande interdite de 1,5 eV et un coefficient d'absorption élevé (10^4 cm^{-1}). Actuellement, des dizaines de laboratoires de recherche travaillent sur ce type de semi-conducteurs afin de comprendre leurs propriétés structurales, optiques et électroniques [8]. Les derniers records avec les absorbeurs CZTS atteignent 12,6% [7], valeurs encourageante mais encore insuffisante pour envisager un développement industriel.

Bien que ces matériaux aient été découverts depuis 1980 [9], le champ de recherche et d'investigation approfondi sur ces matériaux prometteurs reste relativement vierge. L'influence de leurs propriétés structurales et de leurs propriétés physico-chimiques sur les performances photovoltaïques est encore mal connue. Dans ce contexte fortement compétitif notre travail s'inscrit dans le souhait d'élargir la famille de composés de type chalcogénures ayant des applications potentielles pour le photovoltaïque. Le cadre de cette thèse est la caractérisation cristallographique et l'étude des propriétés électriques des composés obtenus par substitution progressive de l'étain par le silicium dans CZTS correspondant à une formulation générale. On s'attend à ce que cette substitution permette d'augmenter la valeur du gap de ces semi-conducteurs et qu'elle permette d'ajuster leurs propriétés électriques en visant des applications photovoltaïques.

Ce manuscrit de thèse est composé de cinq chapitres :

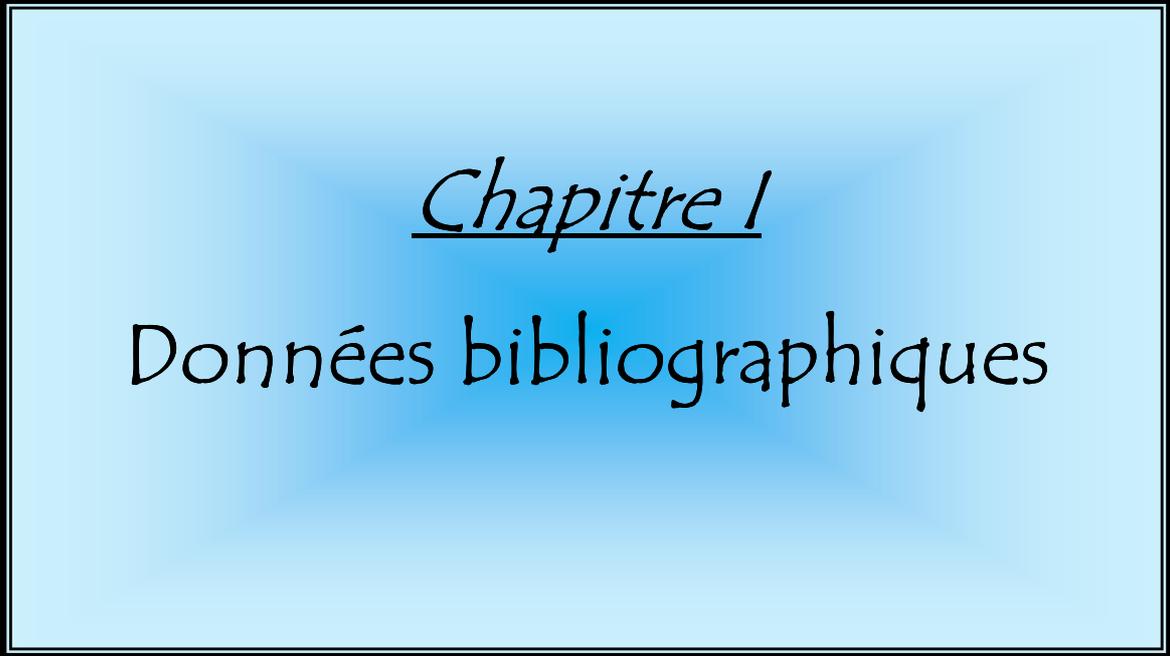
- ✚ Le premier chapitre, consacré aux données bibliographiques est organisé en deux parties : la première concerne la description des dispositifs photovoltaïques ainsi que la présentation des différentes filières photovoltaïques et des rappels sur quelques structures cristallographiques intéressantes. La seconde partie est un bref rappel sur la spectroscopie d'impédance complexe et décrit en particulier les différents types de circuits équivalents.
- ✚ Dans le deuxième chapitre, nous présentons la méthode de préparation des échantillons étudiés. Puis on décrit en détail les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail, à savoir la diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal, la microscopie électronique à balayage et l'analyse élémentaire par spectroscopie des rayons-X (EDX), l'absorption optique, la diffusion Raman, la résonance magnétique nucléaire du solide et la spectroscopie d'impédance complexe.

- ✚ Le troisième chapitre présente l'étude cristallographique des composés $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$. Cette étude repose sur l'analyse élémentaire EDX et la caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristaux.
- ✚ Le chapitre 4 est dédié aux résultats des études spectroscopiques par la diffusion Raman et par la résonance magnétique nucléaire (RMN) pour connaître les différents environnements des éléments présents. Ce chapitre donne également les résultats de l'étude optique par réflectance diffuse afin de suivre l'évolution de l'énergie de gap en fonction de taux de silicium.
- ✚ Le dernier chapitre est consacré à l'étude des propriétés électriques des composés de la solution solide quadratique $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_4$, et en particulier pour les compositions suivantes: $x=0$; $x=0,1$; $x=0,4$ et $0,5$. Dans un premier temps on essaiera de déterminer le circuit électrique équivalent qui décrit le comportement de chaque composé puis la modélisation de la variation de la conductivité en fonction de la fréquence angulaire sera proposée afin de déterminer les mécanismes de conduction au sein de chaque matériau.

Enfin, le présent mémoire sera clôturé par une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats importants obtenus au cours de ce travail et des perspectives.

Références bibliographiques

- [1] Mesa, F., Calderón, C., Gordillo, G., Thin Solid Films, 518, (2010) 1764–1766
- [2] Zimmer, K., Wang, X., Lorenz, P., Bayer, L., Ehrhardt, M., Scheit, C., Braun, A., Physics Procedia, 56, (2014) 1024–1033
- [3] Yu, Z., Yan, Y., Li, S., Zhang, Y., Yan, C., Liu, L., Zhang, Y., Zhao, Y., Applied Surface Science, 264, (2013) 197–201
- [4] Shinde, N. M., Dubal, D. P., Dhawale, D. S., Lokhande, C. D., Kim, J. H., Moon, J. H., Materials Research Bulletin, 47, (2012) 302–307
- [5] Iljina, J., Zhang, R., Ganchev, M., Raadik, T., Volobujeva, O., Altosaar, M., Traksmaa, R., Mellikov, E., Thin Solid Films, 537, (2013) 85–89
- [6] Lee, S. G., Kim, J., Woo, H. S., Jo, Y., Inamdar, A.I., Pawar, S.M., Kim, H. S, Jung, W., Im, H. S., Current Applied Physics, 14, (2014) 254-258
- [7] Wang, W., Winkler, M., T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T., K., Zhu, Y., Mitzi D. B., Advanced Energy Materials, 4, (2014) 1301465-5
- [8] Barkhouse, D. A. R., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K, Mitzi, D. B., Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 20, (2012) 6-11
- [9] Ito, K., Nakazawa, T., Japanese Journal of Applied Physics, 27, (1988) 2094-2097



Chapitre 1
Données bibliographiques

I. Dispositifs photovoltaïques

1. Histoires d'énergies renouvelables

Les énergies renouvelables sont les formes d'énergie produites par des sources qui sont régénérées ou ne sont pas « épuisables » à une échelle de temps et dont l'utilisation ne met pas en danger les ressources naturelles des générations futures.

Par conséquent, le soleil (énergie solaire), le vent (énergie éolienne) et la chaleur de la Terre (géothermie) [1] sont généralement considérés comme des «sources d'énergies renouvelables», autrement dit des sources dont l'usage actuel ne compromet pas la disponibilité dans le futur. Bref, les sources dites « non renouvelables » sont limitées pour le futur, d'une part car elles ont des périodes de formation longues, supérieures à celles de la consommation réelle (en particulier les combustibles fossiles tels que le pétrole, le charbon, le gaz naturel) et d'autre part leurs réserves ne sont pas inépuisables à l'échelle de temps humaine.

2. L'énergie solaire

Le soleil est à l'origine de la quasi-totalité des sources d'énergies utilisées par l'humanité pour ses besoins alimentaires, domestiques et industriels.

L'énergie du rayonnement solaire (photons) peut être transformée en électricité (électrons) ou en chaleur, selon les technologies utilisées [2]. Par ailleurs, la photosynthèse est le processus biologique au cours duquel l'énergie solaire est utilisée par des cellules vivantes pour leurs besoins énergétiques. Ce phénomène très complexe est réalisé par les plantes mais aussi par les algues et par de nombreuses bactéries.

Un dispositif photovoltaïque convertit directement le rayonnement solaire en électricité, cette électricité peut être ensuite injectée sur les réseaux électriques ou bien consommée localement.

2-1. L'énergie solaire thermique

Le soleil est une vraie source d'énergie. Il est possible d'utiliser directement l'énergie reçue du soleil, soit passivement (lumière naturelle) ou activement pour chauffer de l'eau sanitaire: c'est l'énergie solaire thermique. Il s'agit des capteurs qui se réchauffent naturellement en présence de soleil. Ils sont beaucoup moins chers que leurs confrères électriques par mètre carré et possèdent un rendement approchant de 90% dans les conditions idéales. Le solaire

thermique est donc promis à un bel avenir [2].

2-2. L'énergie solaire photovoltaïque

Le terme « photovoltaïque » est composé du mot de grec ancien « photo » (lumière, clarté) et du nom de famille du physicien italien (Alessandro Volta) qui a inventé la pile électrique en 1800 et donne son nom à l'unité de mesure de la tension électrique, le volt.

L'utilisation des cellules solaires débute dans les années cinquante dans le domaine spatial. Les recherches ont permis d'améliorer leurs performances et leurs tailles mais il faudra attendre la crise énergétique des années soixante-dix pour que les gouvernements et les industriels investissent dans la technologie photovoltaïque et ses applications terrestres. C'est surtout depuis le milieu des années 2000 que l'énergie se développe grâce aux aides publiques.

L'effet photovoltaïque se base donc sur la capacité des semi-conducteurs à générer des porteurs de charges (électrons et trous) par absorption d'une radiation lumineuse. En pratique, une cellule photovoltaïque est constituée par la mise en contact d'un matériau de type p et un autre de type n (jonctions pn).

3. Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité est intermédiaire entre les isolants et les conducteurs. Les électrons de la couche périphérique, dite de valence, ne peuvent circuler que si on leur apporte un rapport d'énergie extérieure (énergie solaire par exemple) pour les libérer de leurs atomes. La structure périodique des atomes dans un solide entraîne une bande d'énergie interdite pour les électrons qui sépare la bande de valence (les électrons qui ont l'énergie la plus élevée) et la bande de conduction (qui est constituée de niveau inoccupés à la température de 0 Kelvins).

Chaque semi-conducteur est caractérisé par la largeur de sa bande interdite (appelée gap ou band gap en anglais) exprimée en eV. Si E_v est l'énergie maximale de la bande de valence et E_c l'énergie de minimale de la bande de conduction, la largeur de la bande interdite E_g du matériau (voir figure I-1) est donnée par : $E_g = E_c - E_v$. Cette grandeur varie de 1 à 1,8 eV pour les applications photovoltaïques.

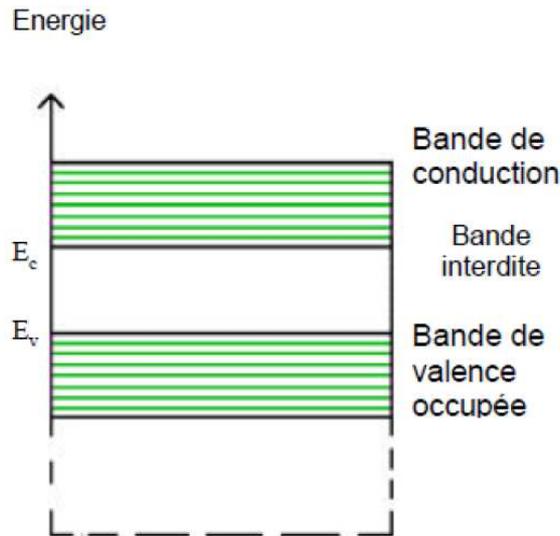


Figure I-1 : Diagramme de bande d'énergie d'un semi-conducteur

On distingue deux types de semi-conducteurs: de type n si la conduction est assurée par les électrons libérés par les donneurs et de type p si la conduction est assurée par les trous créés par les accepteurs. En plus de la largeur de la bande interdite un semi-conducteur est donc caractérisé par le type de porteurs majoritaires, électrons ou trous, qui assurent la conduction et leur concentration (exprimée en porteur/cm³ ou cm⁻³).

4. Jonctions pn

Une jonction pn (voir figure I-2) est l'accolement d'une région dopée p et d'une région dopée n . Lors de cet assemblage, les porteurs de charges libres s'attirent et se recombinent dans la zone de jonction où les porteurs libres disparaissent : c'est la zone de transition.

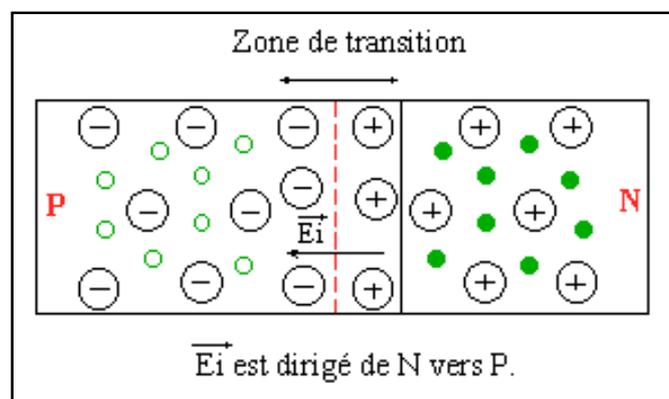


Figure I-2 : Schéma d'une jonction $p-n$

Il ne reste donc plus que les ions dans cette zone qui vont créer un champ électrique interne au niveau de la jonction et qui empêche les charges libres restantes dans chaque zone de traverser la jonction pour se recombiner.

Dès qu'elle est éclairée, une cellule photovoltaïque, appelée également photopile, génère un courant électrique continu à ses bornes, sous une tension électrique (voir figure I-3).

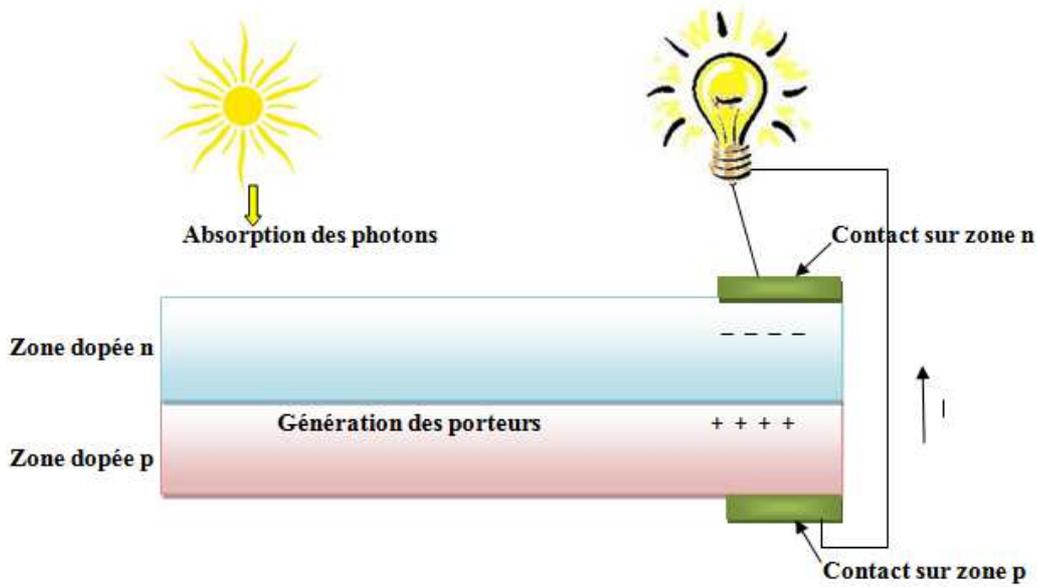


Figure I-3 : Schéma de principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

L'absorption de la lumière par un semi-conducteur est un processus quantique dont les électrons sont déplacés à des niveaux d'énergies plus élevés. Ce déplacement d'électrons dans la bande de conduction correspond à un accroissement de la densité de trous dans la bande de valence, c'est la création de paires électron-trou qui constitue le semi-conducteur.

La tension aux bornes d'une cellule est liée à la largeur de sa bande interdite; si la largeur du gap est grande, la tension sera importante mais le courant de sortie sera faible (très peu de photons seront absorbés) par contre si cette bande est petite, la cellule absorbera beaucoup de photon (sur une très grande partie du spectre solaire) par contre la tension de sortie sera faible. Pour les meilleures cellules la tension de sortie est au maximum égale à E_g/e .

5. Les différents paramètres de la cellule photovoltaïque

Considérons la caractéristique courant-tension (J-V) de la cellule photovoltaïque représentée sur la figure I-4, suivante :

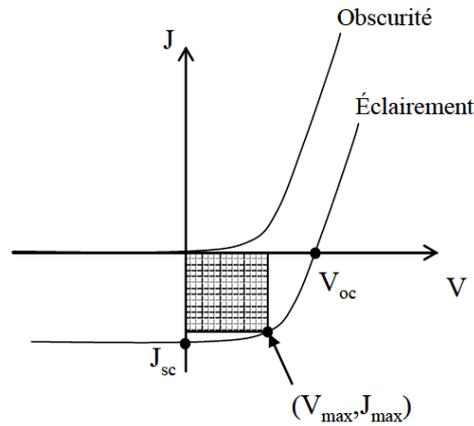


Figure I-4 : Caractéristique d'une cellule photovoltaïque

Les différents paramètres caractéristiques de la cellule sont les suivants :

V_{oc} : tension de circuit ouvert, ($J=0$)

J_{sc} : densité de courant de court-circuit, ($V=0$)

V_{max} : tension correspondant à la puissance maximale fournie.

J_{max} : courant correspondant à la puissance maximale fournie.

La grandeur V_{oc} est donnée par la relation :

$$V_{oc} = \frac{k.T}{e} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_s} + 1\right) \quad (\text{I-1})$$

Où k est la constante de Boltzmann, e la charge électrique élémentaire, T la température absolue et J_s la densité de courant de saturation.

Le point de fonctionnement est imposé par la résistance de charge et non par la cellule elle-même. Un choix judicieux de la résistance de charge permettra donc d'obtenir la puissance maximale, soit $P_{max} = J_{max} \cdot V_{max}$

On définit alors le facteur de forme (F.F) [3] qui détermine la qualité électrique de la cellule.

$$F.F = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{V_{co} \cdot J_{sc}} \quad (\text{I-2})$$

Dans le cas d'une cellule idéale, le facteur de forme F.F ne peut pas être supérieur à 0,89 du fait de la relation exponentielle liant courant et tension.

η : Rendement, le rendement est le rapport entre la puissance électrique fournie par la cellule et la puissance incidente (P_{inc}) [4].

$$\eta = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{P_{inc}} = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{F.F \cdot J_{sc} \cdot V_{co}}{P_{inc}} \quad (\text{I-3})$$

Pour les meilleures cellules formées d'une seule jonction pn , le rendement est de l'ordre de 25% [5].

6. Les différentes filières photovoltaïques

6-1. Panneaux en silicium cristallin (1^{ère} génération)

A l'heure actuelle, les panneaux en silicium cristallin sont les plus utilisés et sont divisés en deux catégories (voir figure I-5).



Figure I-5 : Panneaux en Silicium cristallin (à gauche : Silicium monocristallin et à droite Silicium polycristallin)

6-1-a. Silicium monocristallin

Les panneaux monocristallins sont composés de cristaux de silicium de grande pureté. Le lingot de silicium monocristallin a une forme cylindrique. Ce cylindre est ensuite coupé en plaquettes de 200-500 μm d'épaisseur et la surface est traitée pour obtenir des «micro rainures» visant à minimiser les pertes par réflexion. Les principaux avantages de ces cellules sont leurs rendements (entre 14 et 17%, et jusqu'à 20% pour certains modèles), leurs longues durées de vie et la conservation des caractéristiques avec le temps.

6-1-b. Panneaux en silicium polycristallin

Les cristaux, constituant les cellules, prennent différentes formes et sens. Le lingot de silicium polycristallin est obtenu en faisant fondre et en coulant le silicium dans un moule en forme de parallépipède. Les plaquettes ainsi obtenues ont une forme carrée et des stries caractéristiques de 180-300 μm d'épaisseur. L'efficacité est inférieure à celle du silicium monocristallin (entre 11 et 15%) [6].

6-2. Panneaux à couche mince (2^{ème} génération)

Les cellules à couche mince (figure I-6) constituent ce que certains appellent les cellules de seconde génération car elles font historiquement suite aux cellules en silicium cristallin relativement épaisses. L'intérêt de la technologie couche mince vient de la faible quantité de matériau nécessaire à la fabrication d'une cellule comparativement aux cellules classiques. Contrairement aux cellules silicium monocristallin, on ne dépose que la quantité de matériau photosensible «efficace» pour absorber l'essentiel du rayonnement solaire (quelques microns d'épaisseur suffisent). Par ailleurs, on utilise des méthodes de fabrication moins coûteuses qui permettent de plus d'utiliser des substrats flexibles. Les cellules couches minces les plus développées utilisent comme matériau de base le silicium amorphe, le diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium (CIGS) et le tellure de cadmium (CdTe).

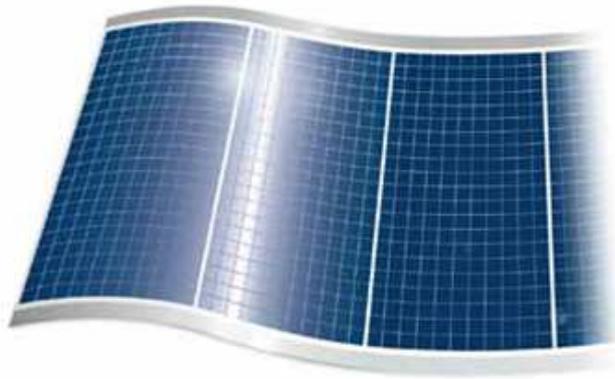


Figure I-6 : Panneau solaire à couche mince

6-2-a. Tellure de Cadmium (CdTe)

CdTe présente plusieurs avantages à commencer par son gap de 1,45 eV [7] qui est dans le domaine des valeurs idéales. D'autre part, ce matériau présente un fort coefficient d'absorption qui lui permet d'absorber 90% des photons incidents sur une couche de seulement quelques μm . Enfin, il est stable chimiquement et thermiquement. Mais l'inconvénient c'est que le cadmium est toxique pour la santé et aussi que le tellure est un élément peu abondant. Une couche de CdTe de type p est accolée à une couche mince de CdS de type n pour former une hétérojonction.

6-2-b. Les cellules CIS et CIGS

Les cellules en couches minces à base de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) sont certainement parmi les plus efficaces de la filière couches minces. L'intérêt des cellules CIGS est d'exploiter un matériau dont on peut ajuster le gap en adaptant le rapport atomique In/Ga ce qui permet d'optimiser l'absorption du spectre solaire. Le gap peut ainsi varier de 1eV (CuInSe_2 pur) à 1,68eV (CuGaSe_2 pur) [8]. L'étude a commencé en 1970, c'est la méthode la plus prometteuse grâce à son rendement toujours croissant.

Les cellules hétérojonctions de type CIGS sont des empilements de différentes couches. Une première couche de Mo constitue le contact arrière; au dessus, la couche absorbante de CIGS (type p) recouverte d'une couche ultrafine de CdS (type n). Il se forme la jonction active et finalement une couche transparente TCO (Transparent Conducting Oxide) en ZnO assure la liaison électrique avec les contacts de surface. L'ensemble de ces couches peut être déposé indifféremment sur un substrat de verre, de polymère ou de métal.

La figure I-7 illustre la photopile CIGS,

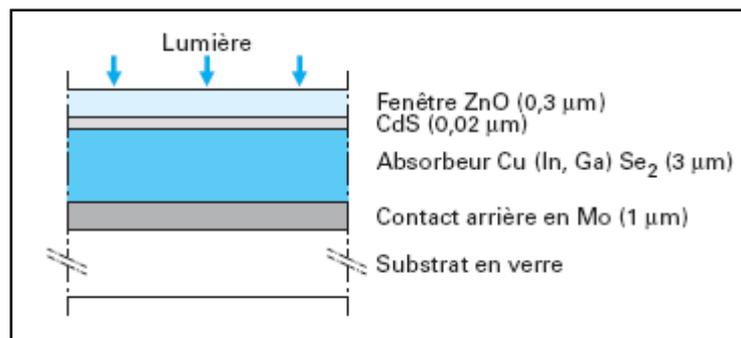


Figure I-7 : Coupe de la cellule au CIGS [3]

6-3. Les nouvelles technologies (3^{ème} génération)

Ces nouvelles technologies reposent sur des macromolécules et des nanoparticules dont les procédés de fabrication sont bien moins consommateurs d'énergie et d'un coût de revient plus faible, mais dont les rendements et la stabilité sont encore faibles par comparaison aux deux générations précédentes.

Les cellules photovoltaïques organiques apparaissent aujourd'hui comme une technologie capable de compléter les dispositifs à base de semi-conducteurs inorganiques pour la production d'énergie renouvelable grâce à leur faible coût de fabrication et leur facilité d'utilisation (flexibilité, légèreté).

Les cellules Graetzel sont des cellules solaires nanocristallines à colorant, leurs rendements

au laboratoire vers 10%, ils présentent certains avantages tels que l'efficacité est indépendante de la température, possibilité d'avoir des cellules transparentes, coût plus faible que les cellules au silicium, etc.

II. Etat de l'art

1. Pourquoi s'intéresser à CZTS ?

Bien que les cellules solaires en couches minces telles que celles basées sur CIGS et CdTe ont déjà atteint des rendements de l'ordre de 15-20% au laboratoire, les éléments chimiques mis en œuvre dans ces matériaux sont soit toxiques (le cadmium) ou rares (l'Indium, le tellure) [9]. La préoccupation aujourd'hui est que la demande en indium est croissante, le coût devient alors de plus en plus élevé et les risques de pénurie de cet élément chimique sont importants. Ce constat est le même pour le gallium (Ga).

Pour assurer la fiabilité à long terme de cellules solaires en couches minces, nous avons besoin d'autres éléments qui sont non-toxiques et plus abondants dans la croûte terrestre. Les éléments qui forment $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, (CZTS = Copper Zinc Tin Sulfur) sont très abondants dans la croûte terrestre, peu coûteux et non toxiques. Le matériau CZTS a des propriétés électroniques très similaires à CIGS [10,11].

En outre, CZTS possède une bande interdite de 1,5 eV ~ [12,13], la valeur idéale pour convertir la quantité maximale d'énergie à partir du spectre solaire en électricité. CZTS a également un coefficient d'absorption élevé [14] ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ dans le domaine visible du spectre électromagnétique).

Les rendements record avec des cellules utilisant un absorbeur CZTS ont fortement progressé ces dernières années (voir figure I-8) et les voies de synthèse sont nombreuses [15-20]. Bref, le dernier record pour les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ vers 12,6% [21].

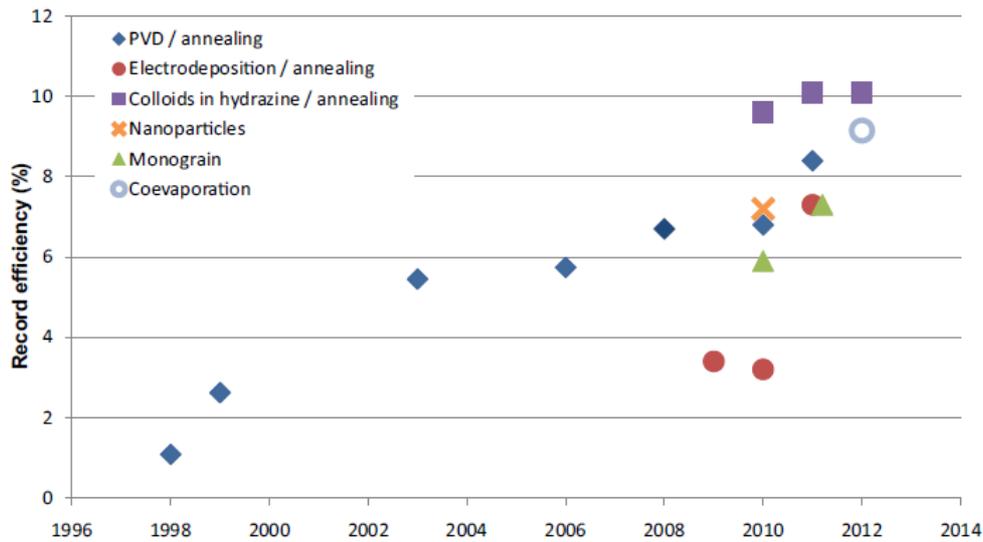


Figure I-8 : Rendements record des cellules solaires à base de CZTS [22]

2. Rappels de quelques structures cristallographiques

A partir des structures du ZnS, on peut obtenir celle du $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (quadratique) et du $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ (orthorhombique).

2-1. Structures ZnS

Le ZnS existe sous plusieurs variétés allotropiques, les deux principales sont la sphalérite (cubique) et la wurttzite (hexagonale) [23].

2-1-a. La sphalérite

Cette structure appartient au système cubique à faces centrées présenté sur la figure I-9. Dans cette structure les cations sont placés aux sommets et aux centres des faces de la maille alors que les anions occupent la moitié des sites tétraédriques formés par les cations. Les anions forment eux aussi un réseau cubique à faces centrées. Le nombre de groupements formulaires ZnS par maille est $Z = 4$, la structure est décrite dans le groupe d'espace $F-43m$ avec les paramètres des mailles $a=b=c=5,41 \text{ \AA}$.

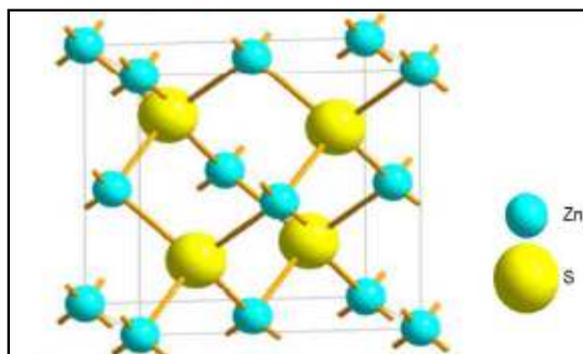


Figure I-9: Structure Sphalérite

2-1-b. La wurtzite

La wurtzite a un empilement hexagonal compact de réseaux cationiques (voir figure I-10). Les positions atomiques de Zn^{2+} sont 0,0,0 et $2/3,1/3,1/2$. Les anions occupent la moitié des sites tétraédriques. Les positions atomiques de S^{2-} sont 0,0,5/8 et $2/3,1/3,1/8$ avec $Z=2$, la structure se décrit dans le groupe d'espace P63mc avec les paramètres des mailles $a = 3,81 \text{ \AA}$ et $c = 6,23 \text{ \AA}$.

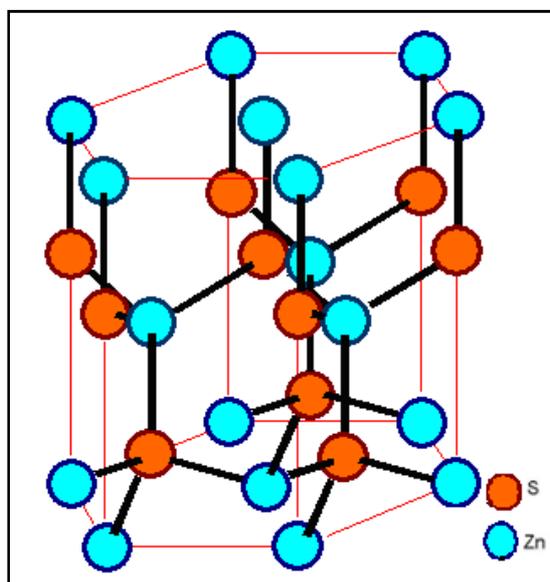


Figure I-10: Structure Wurtzite

2-2. Structure cristallographiques des composés étudiés

Dans la suite, on s'intéressera principalement aux composés dans le système Cu_2ZnSnS_4 - Cu_2ZnSiS_4 . Formellement on passe de ZnS à Cu_2ZnSnS_4 (ou Cu_2ZnSiS_4) en remplaçant 3 atomes de zinc (dans une formule Zn_4S_4) par 2 atomes de cuivre et 1 atome d'étain (ou de

silicium). Ce processus respecte l'équilibre des charges avec Cu^+ , Zn^{2+} et Sn^{4+} (ou Si^{4+}).

2-2-a. Structure $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

La bibliographie présente deux structures pour ce composé : la kestérite (groupe d'espace $I-4$) et la stannite (groupe $I-42m$) [24-29]. Ces deux modèles structuraux sont très proches, la première différence est la répartition des cations Cu^+ et Zn^{2+} dans les plans perpendiculaires à l'axe c : alternance de plans (Cu-Sn)/(Cu-Zn) dans la structure kestérite, alternance de plans (Zn-Sn)/(Cu-Cu) dans la structure stannite. L'anion S^{2-} se trouve sur une position particulière (x, x, z) dans la stannite, alors qu'il occupe une position générale (x, y, z) dans la kestérite (voir figure I-11).

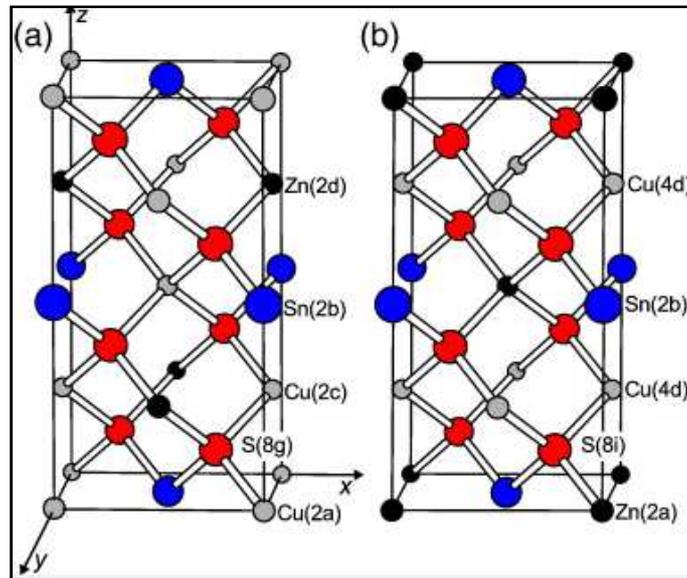


Figure I-11: Structures cristallographiques de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ selon les modèles kestérite (à gauche) et stannite (à droite) [24]

Les ions cuivre(I) et zinc(II) sont isoélectroniques (28 électrons) et ont presque le même facteur de diffusion atomique pour les rayons X de laboratoire. De ce fait, ces ions sont donc très difficiles à distinguer par diffraction des rayons X, lors d'une expérience de laboratoire donc il est nécessaire d'utiliser la diffraction des neutrons ou la diffraction résonnante des rayons X [30].

A partir de la structure ZnS sphalérite, on obtient les structures késterite et stannite pour le composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, (voir figure I-12). L'ajout de cuivre et de l'étain dans la structure ZnS amène à une structure non plus cubique mais quadratique, ce qui donne un paramètre de maille c à peu près le double du paramètre a .

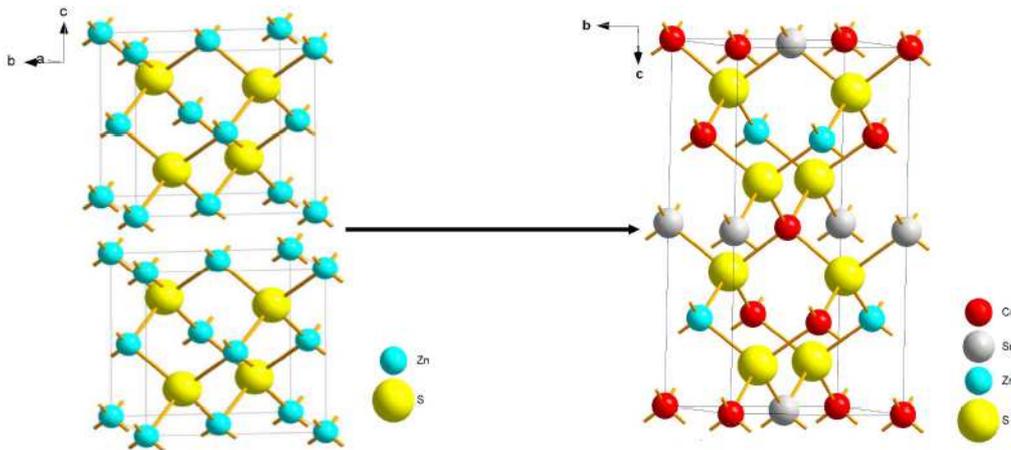


Figure I-12 : Schéma de structure ZnS sphalérite qui forme la structure $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ kèsterite

Le tableau I-1 regroupe les atomes et leurs positions pour les deux structures, stannite et kesterite, respectivement [24]. Dont leurs paramètres de la maille conventionnelle sont $a = 5,44 \text{ \AA}$, $c = 10,75 \text{ \AA}$ pour le stannite et $a = 5,44 \text{ \AA}$, $c = 10,88 \text{ \AA}$ pour le kesterite.

Tableau I-1 Atomes et positions des deux structures (stannite et kesterite)

Stannite ($I-42m$)			Kesterite ($I-4$)		
Atomes	Sites	Positions	Atomes	Sites	Positions
Fe	2a	(0 0 0)	Cu	2a	(0 0 0)
Sn	2b	(0,5 0,5 0)	Cu	2c	(0 0,5 0,25)
Cu	4d	(0 0,5 0,25)	Sn	2b	(0,5 0,5 0)
S	8i	(x x z)	Zn	2d	(0,5 0 0,25)
			S	8g	(x y z)

2-2-b. Structure $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$

A partir de la structure ZnS wurtzite se forme $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ de structure orthorhombique de groupe d'espace $Pmn2_1$ [31-33], (voir figure I-13).

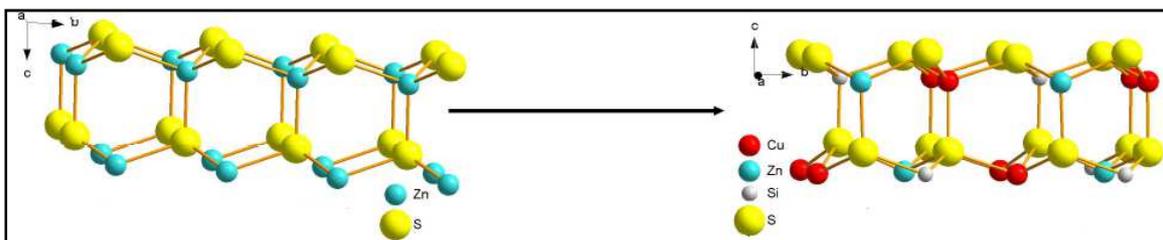


Figure I-13 : Schéma de structure ZnS wurtzite qui forme la structure $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$

III. La spectroscopie d'impédance complexe

La spectroscopie d'impédance complexe a été appliquée pour la première fois aux électrolytes solides à la fin des années soixante par J. Bauerle [34]. Cette méthode est particulièrement adaptée pour séparer et identifier les différentes réponses relatives à l'électrolyte étudié et aux électrodes [35].

1. Principe de la mesure

L'impédance électrique d'un élément de circuit est le rapport de la tension sinusoïdale appliquée ($U=U_0 \exp(i\omega t)$) au courant ($I=I_0 \exp(i(\omega t+\varphi))$). L'impédance électrique $Z(\omega)$ est un nombre complexe que l'on peut représenter, soit en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase φ , soit en coordonnées cartésiennes par ses parties réelle (Z') et imaginaire (Z'') avec:

$$Z(\omega) = Z' + iZ'' \quad (\text{I-4})$$

Où $Z' = |Z| \cos \varphi$ et $Z'' = |Z| \sin \varphi$ (voir figure I-14).

Si la fréquence (ω) varie, l'extrémité N du vecteur impédance Z décrit dans le plan complexe une courbe caractéristique du système étudié.

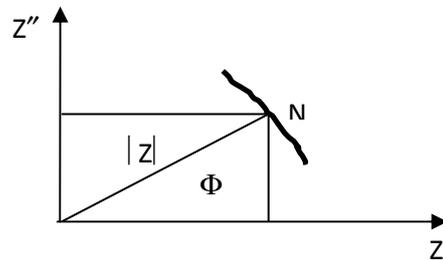


Figure I-14 : Composantes réelle (Z') et imaginaire (Z'') du vecteur d'impédance

L'impédance n'est pas la seule représentation possible de la réponse d'un matériau à un courant alternatif. D'autres grandeurs dérivées peuvent être utilisées comme:

- L'admittance, $Y(\omega)$: $Y(\omega) = 1 / Z(\omega)$ (I-5)

- La permittivité, $\epsilon(\omega)$: $\epsilon(\omega) = Y(\omega) / i\omega C_0 = 1 / i\omega C_0 Z(\omega)$ (I-6)

Où C_0 est la capacité de la cellule vide

- Le modulus, $M(\omega)$: $M(\omega) = i\omega C_0 Z(\omega) = i\omega C_0 / Y(\omega)$ (I-7)

Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance complexe peuvent être représentés de différentes façons : diagramme d'Argand ($Z''=f(Z')$), Z'' et Z' en fonction de la fréquence.

2. Interprétation des diagrammes d'Argand

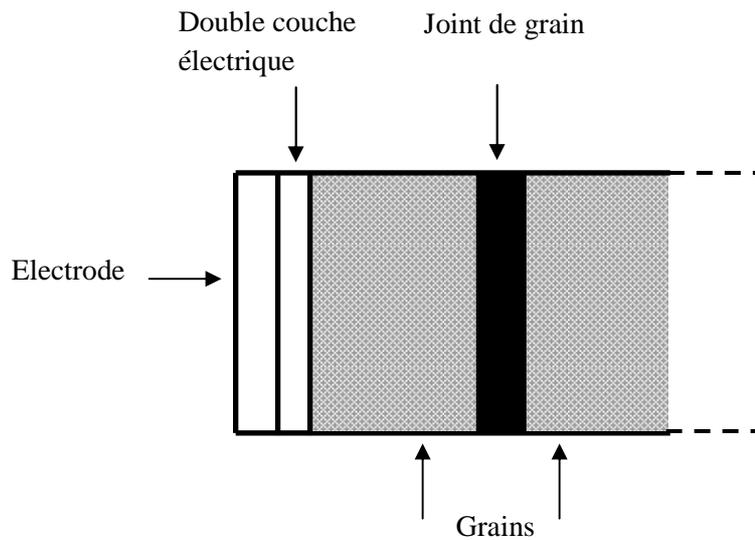


Figure I-15 : Représentation schématique du système (électrode-matériau) selon le modèle de Maxwell

Les différentes régions d'un système électrode-matériau sont généralement associées à une résistance et un condensateur placés en parallèle. Le temps de relaxation τ de chaque élément RC est donné par le produit $\tau = RC$. En utilisant le diagramme d'Argand, chaque élément RC peut être théoriquement séparé grâce à la relation $RC\omega_{\max} = 1$. A partir du diagramme d'impédance, il est aussi possible d'identifier chaque élément RC et de l'attribuer à une région spécifique de l'échantillon étudié. Les valeurs des résistances et capacités sont alors accessibles [35].

Selon le modèle de Maxwell du diélectrique à couches, où la permittivité de chaque région (double couche électrique, joints de grains ou grains) est la même, les différences de capacité sont directement liées à l'épaisseur relative de chaque région (voir figure I-15). Le tableau I-2 regroupe les différentes valeurs des capacités et leur interprétation possible. Le problème central lié à l'utilisation de la spectroscopie d'impédance complexe réside dans l'interprétation des données collectées. En effet, la réponse AC (Alternative Current) d'un système définit seulement les relations entre la tension appliquée et le courant en fonction de la fréquence. La nature physique du système étudié (échantillon polycristallin, électrodes bloquantes, semi-bloquantes ou non-bloquantes) et ses propriétés physiques (conducteur ionique ou mixte, composé ferroélectrique,...) sont à prendre en compte pour analyser les mesures. Plusieurs circuits équivalents peuvent représenter ces diverses propriétés.

Tableau I-2 : Valeurs des capacitances et leur interprétation

Capacitance (F.cm ⁻¹)*	Phénomène responsable
10 ⁻¹²	Grain
10 ⁻¹¹	Seconde phase minoritaire
10 ⁻¹¹ - 10 ⁻⁸	Joint de grain
10 ⁻¹⁰ - 10 ⁻⁹	Grain ferroélectrique près de T _c
10 ⁻⁹ - 10 ⁻⁷	Couche de surface
10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁵	Interface électrode -échantillon

* L'introduction de l'unité de capacitance (F.cm⁻¹) permet de s'affranchir du facteur géométrique

3. Les différents types des circuits équivalents

3-1. Cas d'un échantillon polycristallin

Les échantillons polycristallins ne peuvent généralement pas être associés à un circuit équivalent simple. En effet, la présence au sein du matériau de grains et de joints de grains ayant des valeurs de R et/ou C différentes engendre un circuit équivalent constitué d'éléments parallèles RC montés en série. La figure I-16 représente un circuit équivalent typique et le diagramme d'Argand correspondant. La présence de joints de grains dans le matériau conduit généralement à l'observation d'un second arc de cercle dans le diagramme d'Argand. Toutefois, il est possible dans le cas d'une céramique de ne pas observer de façon distincte ce second arc, il peut être soit masqué par un premier arc de cercle déformé, soit être complètement absent du diagramme [36].

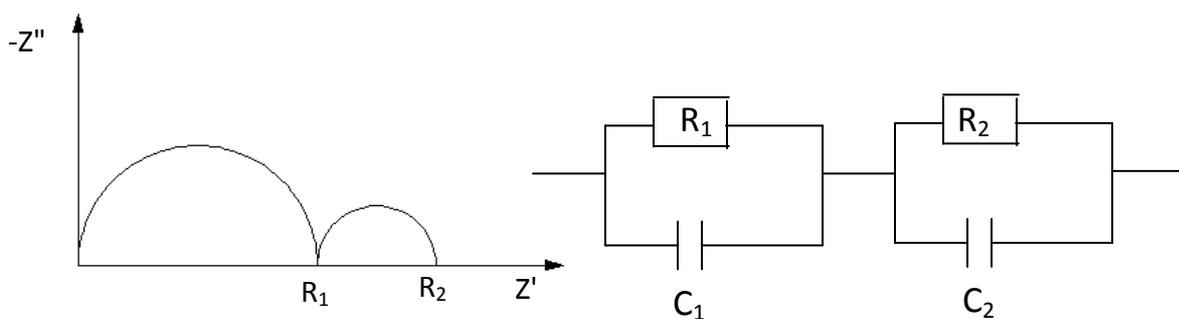


Figure I-16 : Diagramme d'Argand d'un échantillon polycristallin et son circuit équivalent

3-2. Cas d'électrodes bloquantes

Le diagramme d'Argand est un arc de cercle classique associé aux basses fréquences par un trait vertical qui représente la nature bloquante des électrodes. Les données peuvent être modélisées en considérant un circuit équivalent comprenant un élément parallèle RC connecté en série à un autre condensateur (figure I-17).

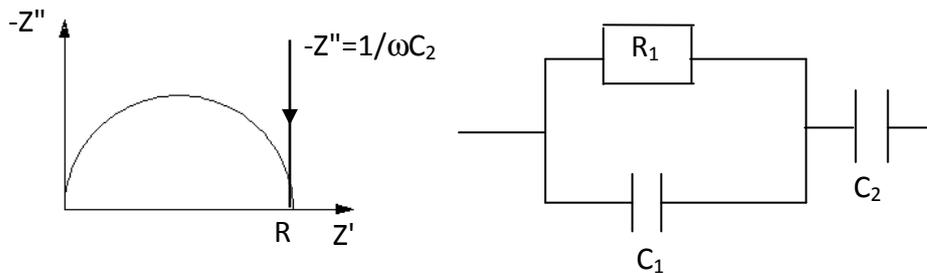


Figure I-17: Diagramme d'Argand et circuit électrique équivalent cas d'électrodes bloquantes

3-3. Cas d'électrodes semi-bloquantes

Lorsque des électrodes sont semi-bloquantes, une diffusion finie ou infinie des porteurs de charge mobiles a lieu au niveau de l'électrode. Ceci engendre une droite inclinée dans le domaine des basses fréquences faisant avec l'axe des abscisses un angle compris entre $\pi/2$ et $\pi/6$. Une droite inclinée d'un angle $\pi/4$ correspond à une diffusion infinie des espèces mobiles. Ce type de réponse est généralement attribué à un comportement de type Warburg, il est noté W dans le schéma du circuit équivalent (voir figure I-18).

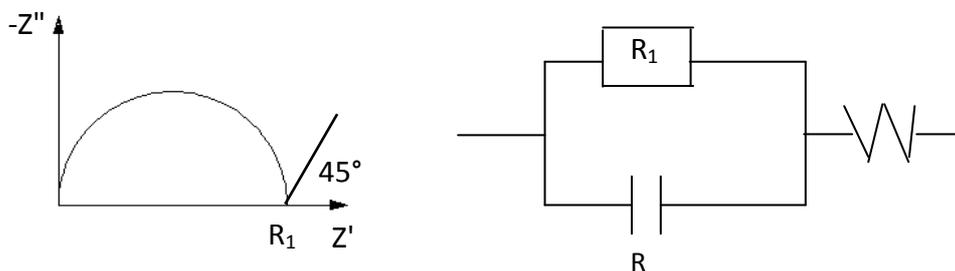


Figure I-18 : Diagramme d'Argand et le circuit équivalent associé à un système matériau idéal- électrodes semi-bloquantes

Références bibliographiques

- [1] [http://www.2020energy.eu/sites/default/files/pdf/sources d'énergie renouvelable.pdf](http://www.2020energy.eu/sites/default/files/pdf/sources_d'energie_renouvelable.pdf)
- [2] Labouret, A., Viloz, M., *Energie solaire photovoltaïque : Technique et ingénierie environnement et sécurité* (3e édition) (2006). EAN13 : 9782100499458.
- [3] Ricaud, A., *Modules et systèmes photovoltaïques*, Septembre (2008).
- [4] Green, M., A., *Solar cells: Operating principles, technology and system applications*. Englewood Cliffs, N J, Prentice-Hall, Inc. 288 (1982).
- [5] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E. D., *Solar cell efficiency tables (version 39)*. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20, (2012) 12-20
- [6] [http://lenergeek.com/2012/04/26/le point sur les différents types de cellules photovoltaïques](http://lenergeek.com/2012/04/26/le_point_sur_les_différents_types_de_cellules_photovoltaïques).
- [7] Ndiaye, A., Youm, I., *Journal des Sciences*, 1, (2001) 38-47
- [8] Horig, W., Neumann, H., Reccius, E., Moller, W., Kuhn, G., *Physica Status Solidi B*, 92, (1979) K1-K4
- [9] Fthenakis, V., *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 13, (2009) 2746–2750
- [10] Mitzi, D. B., Gunawan, O., Todorov, T. K., Wang, K., Guha, S., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, (2011) 1421-1436
- [11] Wang, K., Gunawan, O., Todorov, T., Shin, B., Chey, S. J., Bojarczuk, N. A., Mitzi, D., Guha, S., *Applied Physics Letters*, 97, (2010) 143508 (3pp) [doi.org/10.1063/1.3499284].
- [12] Katagiri H., Jimbo K., Maw W. S., Oishi K., Yamazaki M., Araki H. & Takeuchi A., *Thin Solid Films*, 517, (2009) 2455–2460
- [13] Jiang, H., Dai, P., Feng, Z., Fan, W., Zhan, J., *Journal of Materials Chemistry*, 22, (2012) 7502-7506
- [14] Ito, K., Nakazawa, T., *Japanese Journal of Applied Physics*, 27, (1988) 2094-2097
- [15] Chan, C. P., Lam, H., Surya, C., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94, (2010) 207-211
- [16] Katagiri, H., Sasaguchi, N., Hando, S., Hoshino, S., Ohashi, J., Yokota, T., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 49, (1997) 407-414
- [17] Scragg, J. J., Dale, P. J., Peter, L. M., *Thin Solid Films*, 517, (2009) 2481-2484
- [18] Tanaka, T., Nagatomo, T., Kawasaki, D., Nishio, M., Guo, Q., Wakahara, A., Yoshida, A., Ogawa, H., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66, (2005) 1978-1981

- [19] Moriya, K., Tanaka, K., Uchiki, H., Japanese Journal of Applied Physics, 46, (2007) 5780–5781
- [20] Nagaoka, A., Yoshino, K., Taniguchi, H., Taniyama, T. & Miyake, H., Journal of Crystal Growth, 341, (2012) 38-41
- [21] Wang, W., Winkler, M., T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T., K., Zhu, Y., Mitzi D. B. Advanced Energy Materials, 4, (2014) 1301465(5pp)
- [22] Delbos, S., EPJ Photovoltaics, 3, (2012) 35004 (13 pp)
- [23] Rousseau J.-J., Gibaud A., Cristallographie géométrique et radiocristallographie, 3e édition, Dunod, Paris, (2007), ISBN 978-2-10-050198-4.
- [24] Hall, S. R., Szymanski, J. T., Stewart, J. M., the Canadian Mineralogist, 16, (1978) 131-137
- [25] Olekseyuk, I. D., Dudchak, I. V., Piskach, L. V., Journal of Alloys and Compounds, 368, (2004) 135-143
- [26] Bonazzi, P., Bindi, L., Bernardini, G. P., Menchetti, S., the Canadian Mineralogist, 41, (2003) 639-647
- [27] Persson, C., Journal of Applied Physics, 107, (2010) 053710 (8 pp) [doi: 10.1063/1.3318468].
- [28] Schorr, S., Hoebler, H. J. & Tovar, M., European Journal of Mineralogy, 19, (2007) 65–73
- [29] Schorr, S., Solar Energy Materials and Solar Cells, 95, (2011) 1482-1488
- [30] Lafond, A., Choubrac, L., Guillot-Deudon, C., Deniard, P., Jobic, S., Journal of Inorganic and General Chemistry, 638, (2012) 2571-2577
- [31] Rosmus, K. A., Aitken, J. A., Acta Crystallographica Section E67, i28 (2011). [doi: 10.1107/S1600536811008889].
- [32] Levcenco, S., Dumcenco, D., Huang, Y. S., Arushanov, E., Tezlevan, V., Tiong, K. K., Du, C. H., Journal of Applied Physics, 108, (2010) 073508 (5 pp)
- [33] Himmrich, M., Haeuseler, H., Spectrochimica Acta Part A, 47, (1991) 933-942
- [34] Sinclair, D. C., Boletin sociedad espanola Ceramica y Vidrio, 34, (1995) 55-65
- [35] Deportes, C., Duclot, M., Fabry, P., Fouletier, J., Hammou, A., Kleitz, M., Siebert, E., Souquet, J. L. "Electrochimie des solides", Collection Grenoble Sciences (1994).
- [36] Macdonald, J. R. "Impedance spectroscopy emphasizing solid materials and systems", John Wiley and sons, New York, (1987).

Chapitre II
Techniques expérimentales
utilisées

I. Introduction

Ce chapitre nous nous intéressons, dans un premier temps, à la description de la méthode de synthèse vue l'énorme composés préparés au cours de cette thèse. Dans un second temps, nous exposons brièvement les techniques d'analyse et de caractérisation utilisées.

Dans ce cadre, la microscopie électronique à balayage couplé à avec un analyseur dispersif en énergie (MEB-EDX), la diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal (DRX), la diffusion Raman, la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) et la spectroscopie d'impédance complexe, ainsi que l'absorption optique présentent une spécificité intéressante faisant d'elles des outils analytiques au cours de la réalisation de ce travail.

II. Méthode de synthèse

Les composés sont synthétisés par voie solide, à partir de poudre des corps purs simples (cuivre, zinc, étain, silicium, soufre). Afin d'éviter que les métaux soient oxydés, ils sont conservés et manipulés en boîte à gants, sous atmosphère neutre. On détermine les masses correspondant à la composition visée, puis les poudres sont broyées ensemble et introduite dans un tube en silice. Une fois sorti de la boîte à gants, on fait un vide ($\approx 10^{-2}$ bar) puis on scelle le tube avec un chalumeau gaz-oxygène.

Nous appliquons ensuite un traitement thermique déterminé à partir des informations de la littérature [1], le profil est présenté à la figure II-1. L'échantillon reste à 750°C pendant 340h puis trempé dans la glace, afin de figer son état.

Les échantillons obtenus après cette première étape peuvent être inhomogènes, des composés binaires (ZnS, SnS₂, Cu₂S) ou ternaires (Cu₂SnS₃) peuvent être présents. Ils sont donc à nouveau broyés, pastillés et recuits 750°C pendant 96h. Ce recuit sert à améliorer l'homogénéité et une meilleure cristallisation.

Pour les échantillons riches en silicium, nous travaillons à des températures plus élevées.

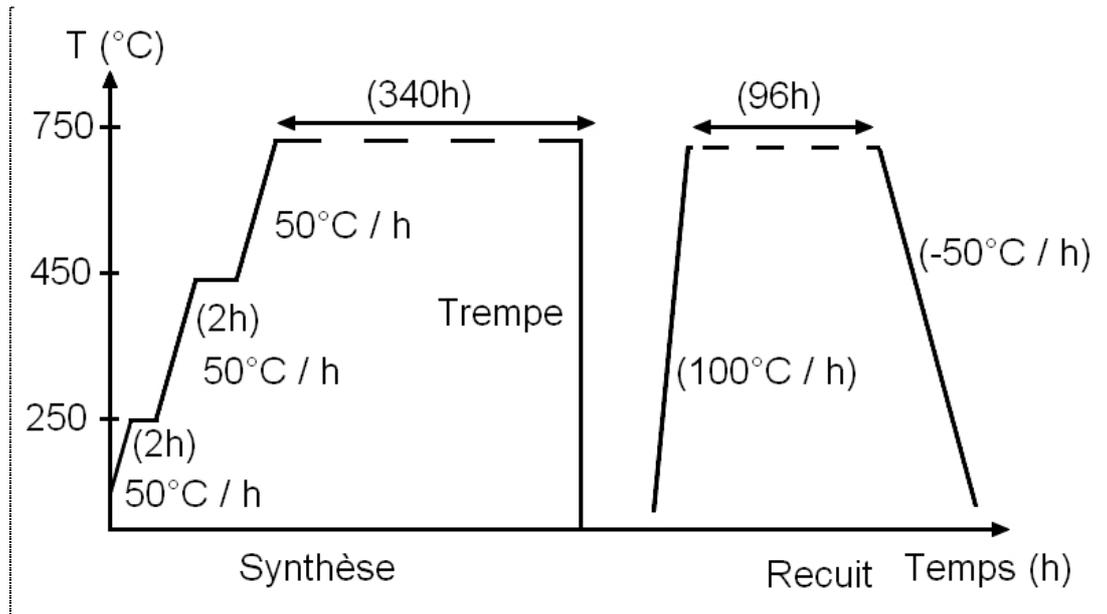


Figure II-1 : Profil de température typique pour la synthèse par voie solide

III. Microscopie électronique à balayage couplé à un analyseur élémentaire EDX

1. Principe

Le microscope électronique à balayage (voir figure II-2), nous permet de recueillir des informations concernant la morphologie de l'échantillon et une analyse de différents éléments chimiques.

Grâce au canon à électrons, un faisceau est envoyé sur l'échantillon. L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon provoque l'émission de différentes particules et rayonnements: les électrons Auger, les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés ou encore des rayons X. Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont collectés par des détecteurs respectifs afin de recréer une image de l'échantillon sur l'écran, les premiers fournissent des informations topographiques, et le flux des seconds est lié au numéro atomique des éléments bombardés, ils permettent donc de visualiser l'homogénéité de composition de la zone balayée. Les éléments plus lourds émettent d'avantage d'électrons rétrodiffusés, ils apparaissent donc plus brillants.

Le dispositif utilisé est le microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 5800LV, couplé avec un analyseur EDX (EDX - Energy Dispersive X-ray analysis).

L'analyseur est calibré à l'aide de standards, ce qui lui donne un statut d'analyseur chimique quantitatif.



Figure II-2 : Photo du microscope électronique à balayage (MEB 5800 LV)

2. Préparation de l'échantillon

Les meilleures analyses sont obtenues après une préparation sur section polie. Les échantillons sont introduits à l'intérieur de la section puis recouverts par une résine afin que la poudre soit emprisonnée. Après séchage, la section est polie plusieurs fois, cette étape est nécessaire pour avoir un support plan et donc éviter les imprécisions dans la mesure, dues au relief de la surface. De plus, il est nécessaire de conserver la même distance entre l'échantillon et le capteur (voir figure II-3).

D'autres mesures peuvent être réalisées sur plot. Cela consiste à poser quelques grains sur un ruban adhésif double faces. Cette méthode est beaucoup plus rapide mais elle ne permet pas d'analyses chimiques quantitatives.

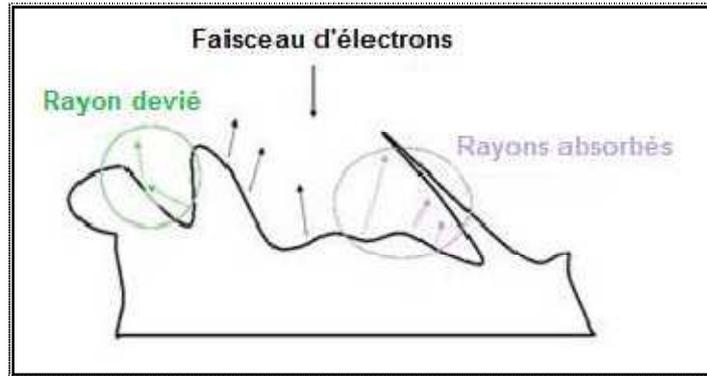


Figure II-3 : Problèmes de faisceaux sur une surface non plane

IV. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des composés cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des matériaux cristallins présentant les caractéristiques de l'état cristallin (arrangement périodique, ordonné, plans réticulaires tridimensionnels).

1. Principe

Chaque cristal possède un motif qui se répète régulièrement selon un système de trois axes formant ainsi un réseau, chaque composé à l'état cristallin est identifié par une maille. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants dits plans réticulaires $\{h,k,l\}$.

Exposés à un faisceau monochromatique de rayons X, ces plans agiront comme des surfaces réfléchissantes. On aura interférence constructive si la différence de marche des rayons réfléchis provenant des différents plans, est un multiple entier de la longueur d'onde (λ). Pour un certain λ , cette condition est liée à d et θ selon la loi de Bragg: $n \lambda = 2 d \sin(\theta)$ [2], (voir figure II-4). Seule la diffraction de premier ordre est significative ($n = 1$).

Les cristaux dévient les rayons X dans certaines directions caractéristiques (diffraction).

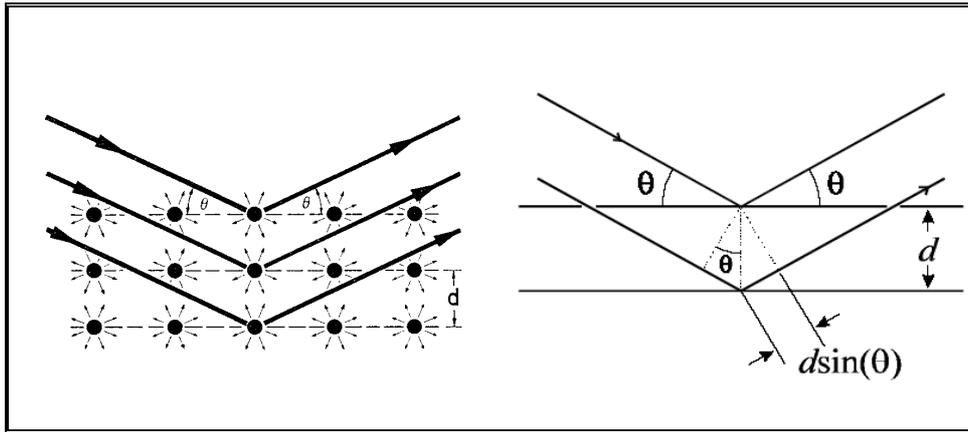


Figure II-4 : Loi de Bragg.

Les raies de diffraction sont caractérisées par leur position, leur intensité et leur forme. La position dépend des paramètres de la maille cristalline. L'intensité de chaque raie de diffraction dépend de la position et de la nature des atomes. La forme des raies est la convolution des deux courbes gaussienne et lorentzienne.

2. Diffraction des rayons X sur monocristal

2-1. Choix du cristal

Le cristal choisi doit satisfaire à des critères de dimensions : il ne doit être ni trop gros, ni trop petit et de forme aussi régulière que possible. Trop petit, il ne diffracte pas assez ; trop gros il ne baigne plus totalement dans le faisceau et l'homogénéité des mesures n'est plus assurée, à cause des effets d'absorption.

2-2. Fixation du cristal

Le cristal choisi est séparé des cristaux observés à la binoculaire à l'aide d'une aiguille, il est ensuite placé sur une lame de verre afin de pouvoir le coller aisément à l'extrémité d'une tige de verre.

2-3. Appareillage

Pour travailler sur un monocristal, on utilise le diffractomètre Kappa CCD (figure II-5).



Figure II-5 : Schéma de diffractomètre Nonius Kappa CCD

Le monocristal collé sur un capillaire et monté sur une tête goniométrique. Les intensités de diffraction observées pour différentes positions du cristal dans le faisceau des rayons X permettent de déterminer la structure cristalline du composé.

Le diffractomètre Kappa CCD a l'avantage d'effectuer des mesures de collectes pendant un temps très court. Pour un Kappa CCD, on distingue une source de rayon X, un monochromateur à lame de graphite qui permet de sélectionner la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre et un détecteur. Les rayons X diffractés correspondant à un angle d'incidence θ seront mesurés par un détecteur bidimensionnel en faisant une rotation de 2θ autour du cristal. Le diffractomètre est piloté par un ordinateur qui comporte un ensemble de programmes qui permettent l'indexation des réflexions diffractées.

3. Diffraction des rayons X sur poudre

L'échantillon, réduit à l'état de poudre, est placé dans une enceinte appropriée puis éclairée par un faisceau monochromatique de rayon X. Le faisceau incident est diffracté sur les seuls plans atomiques d'indice (hkl) vérifiant la relation de Bragg suivante : $n \lambda = 2 d \sin \theta$.

La diffraction résultante est élastique, c'est-à-dire que la longueur d'onde du faisceau ne change pas lors de la réflexion et aboutit à l'obtention d'un diffractogramme qui permet la détermination des distances réticulaires des plans de diffraction.

En raison du grand nombre de grains de poudre atteints simultanément par les rayons X, une même famille de plans réticulaires a de fortes chances de se présenter sous toutes les orientations possibles par rapport au faisceau incident.

Les enregistrements obtenus sont des graphiques où l'intensité du rayonnement mesurée est portée en fonction de sa position. Un exemple de diffractomètre sur l'échantillon CZTS est présenté sur la figure II-6.

Un diffractomètre à poudre couplé à un ordinateur réalisant l'automatisation des balayages angulaires et des enregistrements, a été utilisé pour analyser l'échantillon. Il se compose d'une source de rayon X à anticathode de cuivre et d'un détecteur qui reçoit les rayons diffractés et qui les envoie vers l'enregistreur.

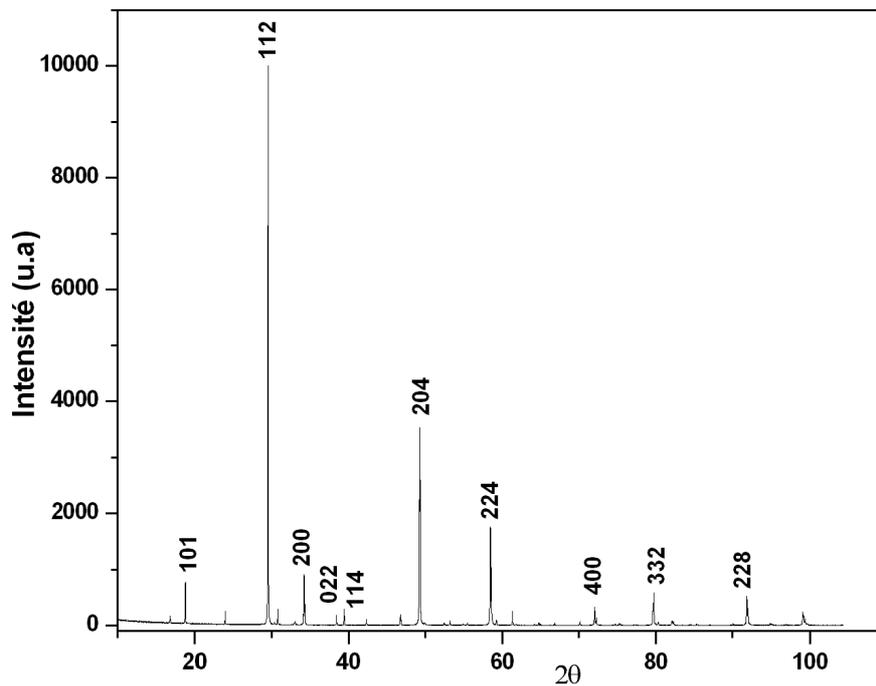


Figure II-6: Spectre RX poudre de l'échantillon Cu_2ZnSnS_4

V. Diffusion Raman

1. Histoire et principe

La diffusion Raman tient son nom du physicien indien, Sir Raman, qui en 1928 a mis en évidence un phénomène particulier de la diffusion lumineuse et a obtenu le prix Nobel de physique en 1930.

Ce phénomène qui résulte d'une interaction (photon - photon) met en jeu différents niveaux d'énergies vibrationnelles d'une molécule. Après excitation par la lumière et passage à un niveau de plus haute énergie, le système revient sur le niveau électronique initial, soit sur le niveau vibrationnel de départ, le photon est alors émis à la fréquence du photon exciteur, soit sur un autre niveau vibrationnel d'énergie plus grande ou plus faible, et le photon émis

aura une fréquence différente, plus ou moins grande selon les niveaux concernés. C'est ce changement de fréquence qui constitue l'effet Raman. Il est de très faible intensité, de l'ordre de la millionième partie de la lumière diffusée. Comme il s'agit d'un processus intrinsèquement très faible, des sources de lumière intenses telles que les lasers sont nécessaires.

Le spectre du rayonnement diffusé est constitué par un ensemble de raies. Les fréquences des raies Raman, exprimées en cm^{-1} , sont rapportées à la raie excitatrice prise comme origine. Ces valeurs sont reliées aux énergies de vibration dans la molécule et dépendent des atomes mis en jeu, des constantes de force et donc des distances interatomiques, des structures cristallines. Le spectre Raman est une empreinte vibrationnelle du composé qui permet son identification au niveau moléculaire et parfois cristallin.

L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence deux composantes:

- ✓ Une composante de même longueur d'onde que le faisceau incident, diffusion élastique ou **Rayleigh**.
- ✓ Une composante de longueur d'onde différente du faisceau incident, diffusion inélastique ou diffusion **Raman**. (Stokes et anti-Stokes)

Soit une molécule possédant deux niveaux d'énergie de vibration (ν_1 et ν_2) soumise à une onde électromagnétique. Suivant la fréquence (donc l'énergie) des photons incidents, on observe plusieurs phénomènes :

Si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y a absorption du photon, principe de la spectroscopie infrarouge.

Si le photon incident a une énergie très supérieure aux niveaux d'énergie de vibration, on observe un phénomène de diffusion :

- **Rayleigh** si le photon incident et diffusé ont même énergie.
- **Raman Stokes** si le photon diffusé est à plus faible énergie. Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental E_0 (ν_0) à l'état excité E_1 (ν_1).
- **Raman anti-Stokes** si le photon diffusé est à plus grande énergie. La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité E_1 (ν_1) à l'état fondamental E_0 (ν_0).

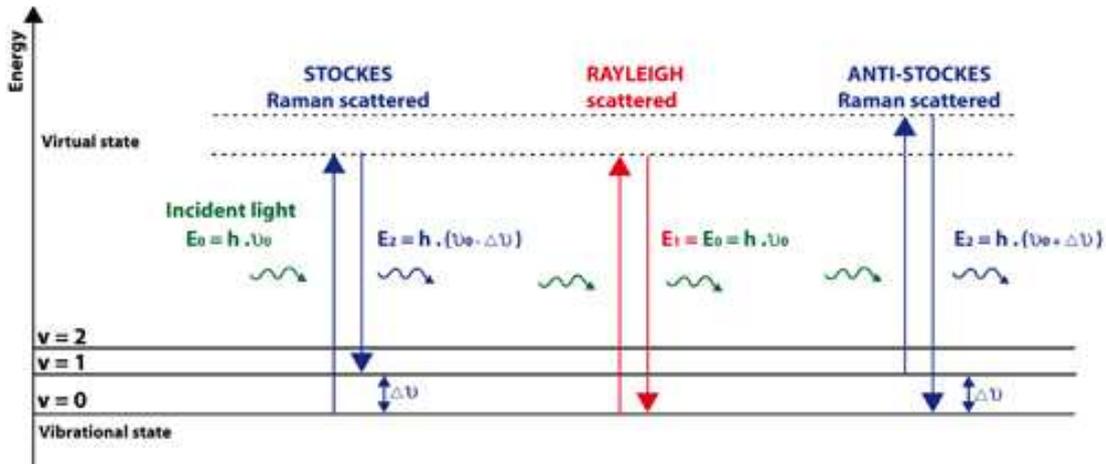


Figure II-7: Phénomène de diffusion [3]

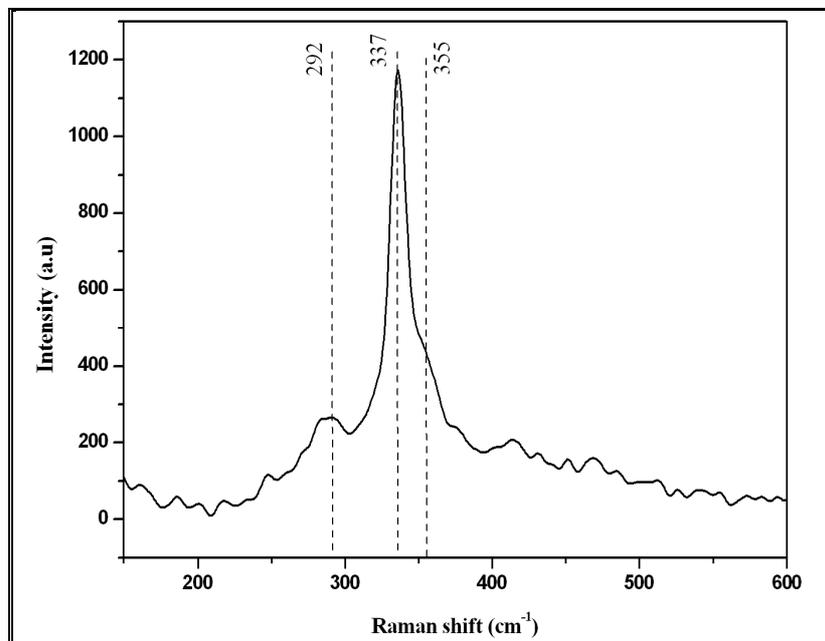


Figure II-8: Spectres Raman d'un échantillon CZTS

2. Caractéristiques de la technique

2-1. points forts

- Facile à mettre en œuvre : pas de mise en forme particulière de l'échantillon.
- Utilisable quel que soit l'état physique du matériau ; solide amorphe ou cristallisé.
- Nécessite peu de matière et présente une grande résolution spatiale.
- Observable entre 50 à 4000 cm⁻¹ sans changement de l'instrumentation.

2-2. points faibles

- Bibliothèque de spectres encore très incomplète.
- Echantillon au moins épais de 100 μm .
- Faiblesse du signal Raman : l'augmentation du signal Raman est possible par augmentation de la puissance laser mais entraîne souvent une dégradation de l'échantillon par échauffement.

Au cours de notre étude, on a utilisé le montage de diffusion Raman visible dispersif (Jobin-Yvon T64000) et celui visible dédié à la cartographie (Rénishaw InVia réflex) avec la longueur d'onde $\lambda = 514,5 \text{ nm}$, dans le domaine spectral 50 à 800 cm^{-1} à la température ambiante.

VI. Résonance magnétique nucléaire

Parmi les divers méthodes spectroscopiques permettant d'accéder aux structures et aux comportements des édifices moléculaires est celle la résonance magnétique nucléaire (RMN). Le phénomène de la résonance nucléaire à l'état solide et à l'état liquide a été découvert en 1945 par deux équipes américaines. Au début des années 50, la méthode est appliquée pour la première fois à des problèmes chimiques [4].

Le principe de la spectroscopie RMN repose sur l'étude sous champ magnétique intense de la réponse des noyaux de certains atomes excités par un champ électromagnétique radiofréquence. Cette technique permet de sonder la matière à l'échelle microscopique et d'extraire des informations structurales très locales sur les matériaux étudiés. Pour obtenir des spectres haute résolution en RMN du solide, il faut pouvoir moyennner ou annuler les principales interactions magnétiques qui conduisent à un élargissement considérable de raies de résonances dans les phases de solide au point de masquer tout signal.

La technique de rotation à l'angle magique (MAS) est couramment utilisée en RMN du solide lorsqu'on analyse des poudres polycristallines. Elle a pour but d'éliminer les contributions anisotropes intervenant dans les différentes interactions mesurées en RMN (déplacement chimiques, couplage dipolaire et quadripolaire) et qui induisent d'importants élargissements de raies. Cette amélioration permet d'obtenir des spectres bien résolus pour des composés solides. Cette technique consiste à tourner l'échantillon autour d'un axe incliné de $54^{\circ}47'$ par rapport au champ magnétique statique. La technique CP est souvent mise en œuvre, elle

correspond à un transfert d'aimantation entre le proton et le noyau couplé permettant d'acquérir des signaux plus intenses.

La production des impulsions de radiofréquence est obtenue au moyen d'un synthétiseur de signaux sinusoïdaux, d'un générateur d'impulsions et d'un modulateur.

La sonde, formée d'une bobine, est utilisée lors de l'irradiation et de la réception du signal émis par le noyau. Le signal induit dans la bobine est envoyé au détecteur, amplifié, démodulé puis traité mathématiquement à l'aide d'un ordinateur.

L'échantillon en poudre a été placé dans un rotor de 4 mm de diamètre et a été mis en rotation à des vitesses allant jusqu'à 10 kHz. Pour annuler la contribution des dipôles au déplacement chimique, la rotation du rotor a été effectuée à l'angle magique (MAS).

VII. Spectroscopie d'impédance complexe

La spectroscopie d'impédance complexe a été appliquée pour la première fois aux électrolytes solides à la fin des années soixante par J. Bauerle [5], qui consiste à étudier la réponse d'un matériau soumis à l'action d'un champ alternatif. Cette réponse, propriété électrique caractéristique d'un matériau, est appelée impédance complexe Z .

Cette méthode de mesure permet d'étudier les propriétés électriques des matériaux en faisant apparaître séparément les contributions résistives des différents phénomènes électriques du matériau [6].

1- Principe

En pratique, la méthode de mesure d'impédance complexe consiste à appliquer à une cellule (échantillon mis en forme de pastille), une perturbation de faible amplitude et de fréquence variable. On enregistre ensuite le courant correspondant qui circule dans la cellule et on en déduit les composantes réelles Z' et imaginaires Z'' de l'impédance en fonction de la fréquence du courant alternatif imposé. La réponse à cette perturbation est présentée graphiquement. Le plus souvent, on trouve l'impédance représentée sous la forme d'un diagramme : $Z'' = f(Z')$, qui fait apparaître des boucles et des arcs de cercle à partir des coordonnées cartésiennes. On trouve parfois d'autres diagrammes (diagrammes de Bode) qui présentent les coordonnées polaires de l'impédance, son module $|Z|$ et sa phase, en fonction de la fréquence. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée.

Pour mieux étudier le matériau, les diagrammes d'impédances complexes obtenues $Z''=f(Z')$ peuvent être modélisés par des circuits électriques équivalents, formés d'un certains nombres de composantes : R, C, CPE,

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire d'un circuit électrique équivalent doit respecter deux conditions primordiales :

- La simulation est basée sur la méthode des moindres carrés.
- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système

2. Montage et protocole expérimental

Pour réaliser les mesures, l'échantillon est préparé sous forme de pastille, de 8 mm de diamètre et d'épaisseur de l'ordre de 1mm. La pastille est positionnée entre deux électrodes cylindriques, reliées à un pont d'impédance de type HP-4192A qui permet d'effectuer un balayage en fréquence entre 40 Hz et 6 MHz et de température 80 – 300 K, connectées à un ordinateur qui enregistre la variation de $|Z|$ et θ en fonction de la fréquence (voir figure II-9).



Figure II-9 : Montage utilisé pour les mesures d'impédance complexe à basses températures

L'intérêt de la technique des impédances complexes réside dans sa faculté de séparer les phénomènes électriques intervenant avec des constantes de temps différentes. Tracées dans le plan complexe, les valeurs d'impédances mesurées se présentent sous forme de demi-cercle, plus au moins bien définis, centrés sur ou sous l'axe des réels (figure II-10).

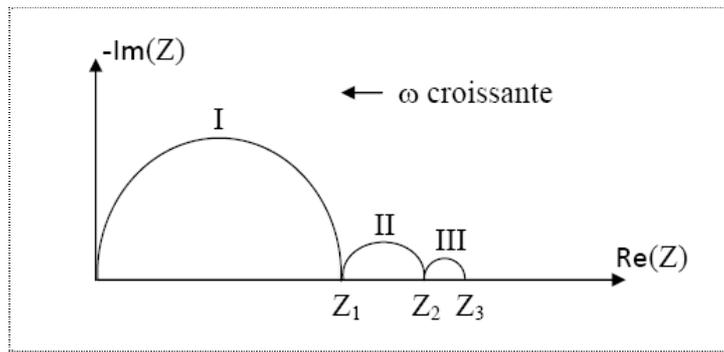


Figure II-10 : Exemple de diagramme d'impédance complexe d'un matériau cristallisé compact.

Le cercle I correspond à des phénomènes de polarisation intragranulaire intervenant à fréquences élevées. La valeur de Z_1 est donc représentative de la résistance intrinsèque de l'électrolyte. Lorsque les fréquences utilisées sont plus faibles, le déplacement des ions devient plus important et il intervient alors un phénomène de blocage au niveau des joints de grains caractérisé par le cercle II. L'impédance Z_2 représente donc la résistance totale de l'échantillon, joint de grain compris, telle qu'elle pourrait être mesurée en courant continu avec des électrodes idéalement réversibles.

Les deux derniers cycles sont attribués à des phénomènes interfaciaux intervenant à basses fréquences, dépendant de la nature des électrodes et de l'atmosphère en présence.

VIII. Absorption optique

L'absorption optique (mesure de spectres de réflexion diffuse) est une technique de caractérisation des échantillons sous forme de poudre qui donne, après transformation, la valeur du gap (*le terme de gap apparaît dans le cadre de la physique des semi-conducteurs lorsqu'on considère la bande de valence et la bande de conduction, entre les deux se trouve un intervalle d'énergie, dite bande interdite, dans lequel un porteur de charge ne peut pas se retrouver, cet intervalle est appelé le « gap »*) du matériau.

MESURE

Prendre le support (sphère d'intégration). On étale à l'intérieur de cette sphère, de manière régulière et complète sur le disque, la poudre à mesurer. Il peut être utile de tamiser la poudre

au préalable, afin d'éviter que des grumeaux gênent l'étalement de la poudre. Un disque en téflon s'encastre dans l'anneau d'aluminium, ce qui permet de tenir la poudre plaquée contre la fenêtre. On le presse afin que la surface de cette poudre, vue à travers la fenêtre, soit aussi plane que possible.

Les spectres de réflectance diffuse UV-visible des échantillons ont été enregistrés avec un spectromètre Varian CARY. Les mesures de réflectance ont été faites dans la gamme de 200-1600 nm. Le facteur de réflexion mesuré a été normalisé. Les données d'absorption (K/S) ont été calculées à partir des spectres de réflectance en utilisant la fonction $K/S = (1-R)^2/2R$ de Kubelka-Munk [7].

L'intensité de la lumière I qui est réfléchiée par l'échantillon est comparée à l'intensité de la lumière incidente I_0 et donne un rapport I/I_0 appelé le facteur de réflectance et se mesure généralement en pourcentage. Ainsi, la courbe de réflectance en fonction de la longueur d'onde est obtenue (voir figure II-11). La théorie de Kubelka Munk ci-dessous, permet de relier la réflectance R par la grandeur K/S ,

$$\text{Tel que : } \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{II-1})$$

$$\text{La longueur d'onde est convertie en énergie par la formule : } E \text{ (eV)} = \frac{1,239856.10^3}{\lambda} \quad (\text{II-2})$$

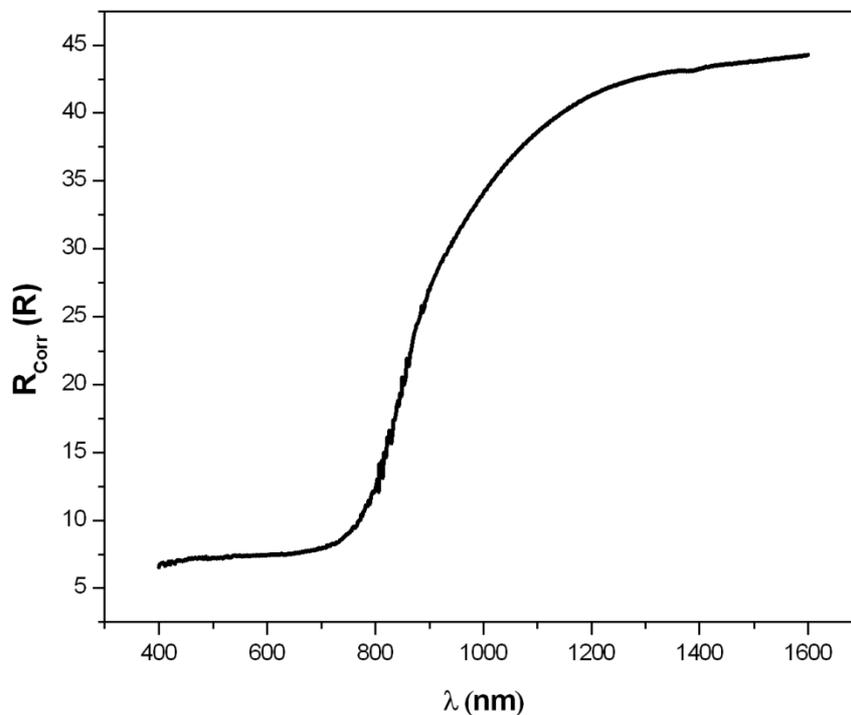


Figure II-11 : Variation de la réflectance diffuse en fonction de la longueur d'onde

Références bibliographiques

- [1] Schorr, S., Hoebler, H. J. & Tovar, M., *European Journal of Mineralogy*, 19, (2007) 65–73
- [2] Rousseau, J. J., *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, Editions Masson, (1995).
- [3] <http://geosystemes.univ-lille1.fr/geosystemes/spip.php?article79> (mars 2014)
- [4] Maurice G., *Histoire de la chimie*, n°274, (s2004) 57-60
- [5] Bauerle, J. E., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30, (1969) 2657-2670
- [6] Deportes, C., Duclot, M., Fabry, P., Fouletier, J., Hammou, A., Kleitz, M., Siebert, E., & Souquet, J. L., "Electrochimie des solides", *Collection Grenoble Sciences* (1994).
- [7] Mohammadi, M. & Berns, R. S. Verification of the Kubelka-Munk turbid media theory for artist acrylic paint. Technical Report, (2004).

Chapitre III

Etude cristallographique des
composés $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$

Ce chapitre traite de l'analyse dispersive en énergie (EDX pour Energy Dispersive X-ray analysis) et de la caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre. Finalement, les résultats de l'étude structurale par diffraction des monocristaux sont présentés.

I. Généralités

1. Rappel sur les deux structures de base

Les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ sont connus depuis longtemps. Dès 1967, Nitsche et al. ont publié une étude sur une grande famille de composés chalcogénures quaternaires, tels que $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$, $\text{Cu}_2\text{NiGeS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$, etc [1]. Vers la fin des années 80, Yao et al. ont publié une étude sur les propriétés magnétiques, électriques et optiques de ces semi-conducteurs [2].

Après une période de controverse, il est maintenant admis que la structure cristallographique du composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ est celle du minéral naturel appelé k esterite [3-5].

Ce type structural est dérivé de celui de sulfure de zinc dans sa variété sphalérite (ZnS blende). La mise en ordre des cations (tous en environnement tétraédrique) implique une symétrie quadratique avec le doublement du paramètre dans la direction c . Cette structure peut se décrire comme l'alternance de plan (Cu-Sn)/(Cu-Zn) séparés par des anions.

Par contre, le composé $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ présente la structure wurtz-stannite décrite dans le groupe d'espace $Pmn2_1$ [6], où chaque anion de soufre est coordonné par deux cations de Cu, un cation de Si et un cation de Zn formant une structure en nid d'abeilles en trois dimensions. Suivant l'axe c , les atomes sont alignés en rangées dans lequel chaque cation alterne avec les anions de soufre (voir figure III-1).

Récemment, une étude approfondie basée sur la diffraction des rayons X sur poudre de très haute résolution (rayonnement synchrotron), a permis de montrer que $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ peut présenter une deuxième forme allotropique appelée wurtz-k esterite [7].

Cette variété (groupe d'espace Pn) est extrêmement proche de la wurtz-stannite et ne diffère que par l'organisation des atomes de cuivre et de zinc qui sont très difficilement distinguables par une expérience de diffraction conventionnelle. Dans la suite de ce travail, seule la variété wurtz-stannite (groupe d'espace $Pmn2_1$) sera considérée.

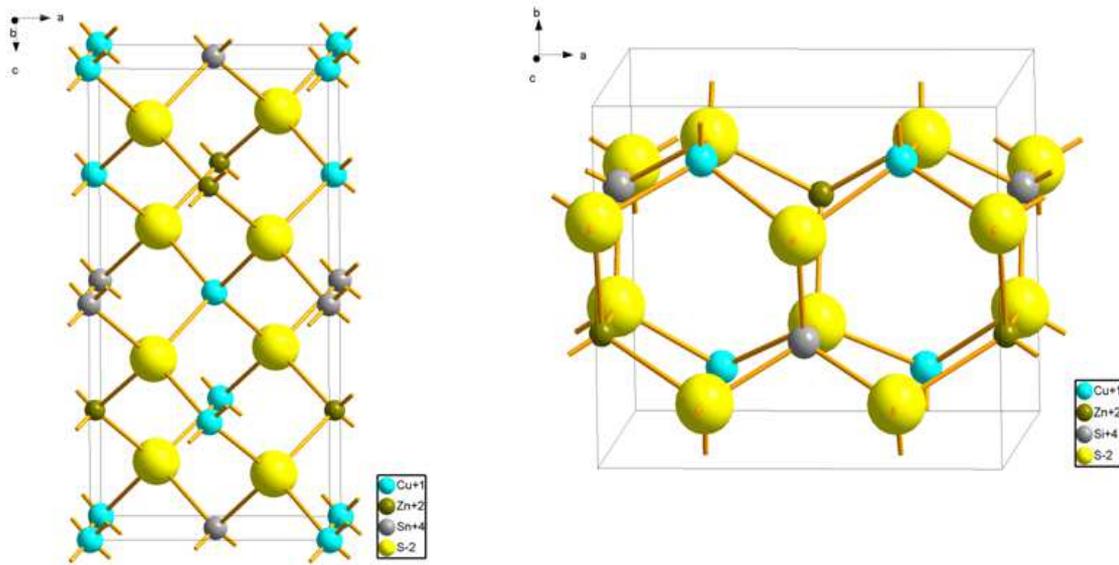


Figure III-1 : Structures cristallographiques de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$, selon les modèles kesterite (à gauche) et wurtz-stannite (à droite)

Dans notre travail, le but est d'élargir la famille de ces chalcogénures quaternaires (CZTS), en faisant la substitution progressive de l'étain par le silicium, ces composés sont nommés $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$. Le remplacement de l'étain par le silicium entraîne une diminution du volume de maille, étant donnée la différence des rayons atomiques de Sn et Si, respectivement 0,69 Å et 0,40 Å [8]. D'autre part, comme décrit précédemment, les deux composés limites de cette série n'ont pas la même structure cristalline, on passe d'une maille quadratique $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ à une maille orthorhombique $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$. On peut donc s'attendre à une transformation structurale dans la série $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$, qui sera notée CZTSiS.

2. Nomenclature des composés

De nombreux composés ont été synthétisés lors de notre étude de la famille $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$, donc les échantillons sont nommés Sixx-AZ, par exemple : Si30-21 :

- xx correspond au pourcentage de silicium dans l'échantillon (valeur cible à la synthèse)
- A est le numéro de l'échantillon ayant cette composition
- Z est le nombre de recuit sur l'échantillon

Par exemple, l'échantillon noté Si30-21 est le premier recuit du deuxième échantillon ayant un pourcentage de silicium 30%.

II. Diffraction des rayons X sur poudre

1. Généralités sur les poudres

La diffraction des rayons X est une méthode non-destructive qui permet d'examiner la structure d'un composé cristallisé en utilisant les interactions élastiques entre un rayonnement monochromatique et les nuages électroniques. Lorsque les conditions de diffraction sont remplies (interférences constructives) on obtient des pics de diffraction. Ces conditions sont formalisées par la relation de Bragg:

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

Avec d : distance entre les plans réticulaires définis par hkl

θ : l'angle d'incidence du faisceau de rayons X

λ : la longueur d'onde du faisceau X ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ correspondant à la raie $K\alpha$ du cuivre)

La diffraction des rayons X sur poudre de ces composés (CZTSiS) est effectuée sur un diffractomètre Bruker D8 utilisant la géométrie Bragg-Brentano. La source de rayons X étant fixe, le porte échantillon se déplace d'un angle θ alors que le détecteur d'un angle de 2θ , les diagrammes ont été enregistrés dans la gamme : $10\text{--}100^\circ$ avec un pas de $0,0084^\circ$ et avec un temps de comptage de 0,5 s par pas.

Pour un diffractogramme de poudre, les raies sont caractérisées par la position, l'intensité et la forme de raies. Des affinements utilisant les méthodes de Le Bail (full pattern matching) et de Rietveld ont été réalisés à l'aide du programme JANA 2006 [9].

2. Affinement d'un diffractogramme expérimental

1-1. Affinement par la méthode de Le Bail

Armel Le Bail a proposé une méthode d'ajustement d'un diffractogramme expérimental par celui théorique [10]. Cette méthode permet de vérifier que le diagramme s'indexe dans la symétrie proposée et d'affiner les paramètres de maille (voir figure III-2). Pour ce type d'affinement, le programme "JANA 2006" cherche à modéliser les pics de diffraction en appliquant une même fonction de profil pour tout le diffractogramme par contre, les intensités sont librement ajustées pour chaque pic, indépendamment les uns des autres et sans référence à un quelconque modèle structural.

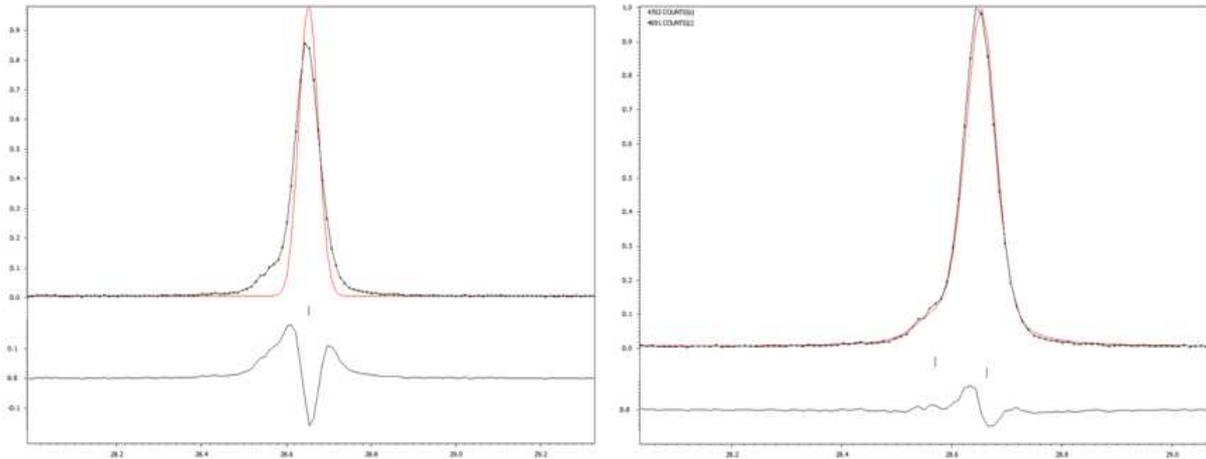


Figure III-2 : Affinement de Le Bail d'un diagramme de poudre de Si₂₅₋₁₁ (mesuré en noir, théorique en rouge). A gauche est le diffractogramme avec les paramètres de maille approchés ($a=5.41\text{Å}$ et $c=10.75\text{Å}$), à droite est celui après affinement des paramètres de maille ($a=5.405\text{Å}$ et $c=10.736\text{Å}$)

Une fois l'affinement de Le Bail effectué, la seconde étape est l'affinement de type Rietveld [11].

1-2. Affinement Rietveld

La méthode de Rietveld consiste, comme pour la méthode de Le Bail, à simuler un diagramme mais cette fois, les intensités des pics de diffraction sont contraintes au modèle structural (voir figure III-3). Cet affinement utilise les paramètres obtenus par l'affinement Le Bail (paramètres de maille, fonction de profil, bruit de fond) et ajoute d'autres paramètres (positions atomiques, facteurs de déplacement atomiques, taux d'occupation).

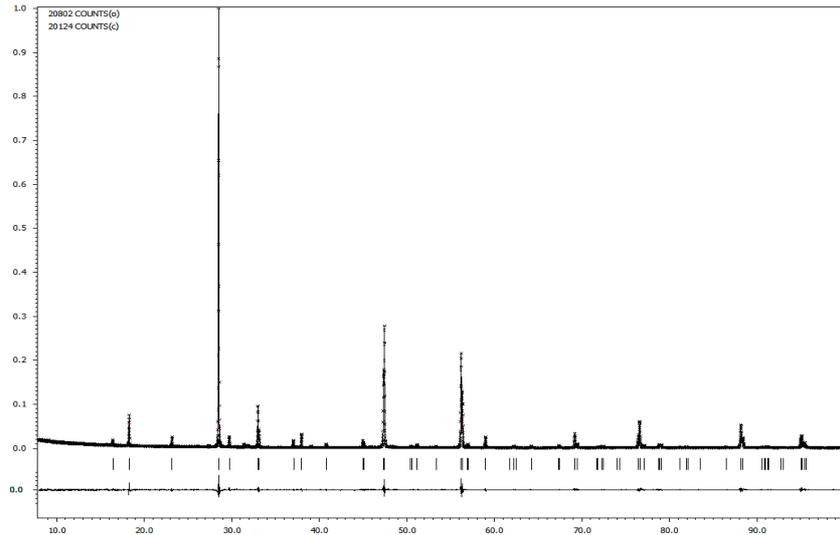


Figure III-3 : Affinement de type Rietveld d'un diagramme de poudre « Si10-21 »

3. Résultats et discussions

Une série d'échantillons a été synthétisée $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$ à différents taux de silicium $x = \text{Si}/(\text{Sn}+\text{Si})$: $x = 0$, $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,25$; $x = 0,3$; $x = 0,4$; $x = 0,45$; $x = 0,5$; $x = 0,6$; $x = 0,75$; $x = 0,8$ et $x = 1$. L'analyse par diffraction RX des échantillons élaborés sous forme de poudre a permis la détermination de leurs paramètres de maille.

3-1. Pour $0 \leq x \leq 0,5$ (solution solide)

L'analyse des diffractogrammes montre une diminution continue des paramètres de maille en fonction du taux d'insertion de silicium, qui est tout à fait en accord avec la différence des rayons atomiques entre l'étain et le silicium ($R_{\text{at}}(\text{Sn}) > R_{\text{at}}(\text{Si})$ où $R_{\text{at}}(\text{Sn}) = 1,62 \text{ \AA}$ et $R_{\text{at}}(\text{Si}) = 1,32 \text{ \AA}$), avec la même structure quadratique pour des taux de silicium $x \leq 0,5$.

La figure III-4 (a-b) montre que l'insertion de silicium entraîne un décalage des pics vers les grandes valeurs de θ .

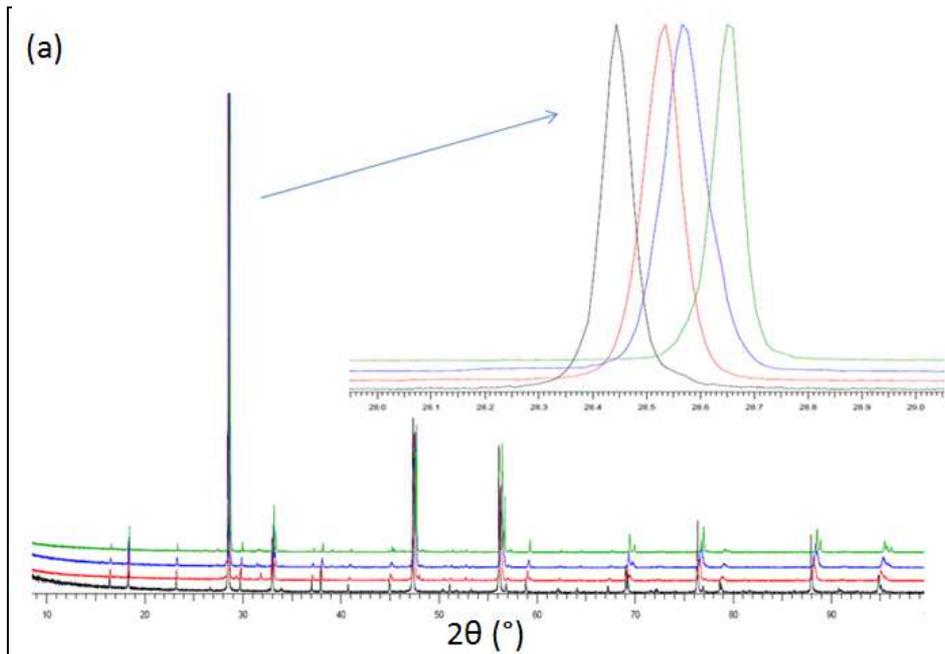


Figure III-4 (a) : Diagrammes de poudre pour $0 \leq x \leq 0,25$ (Si00-21 en noir, Si10-11 en rouge, Si20-11 en bleu et Si25-31 en vert)

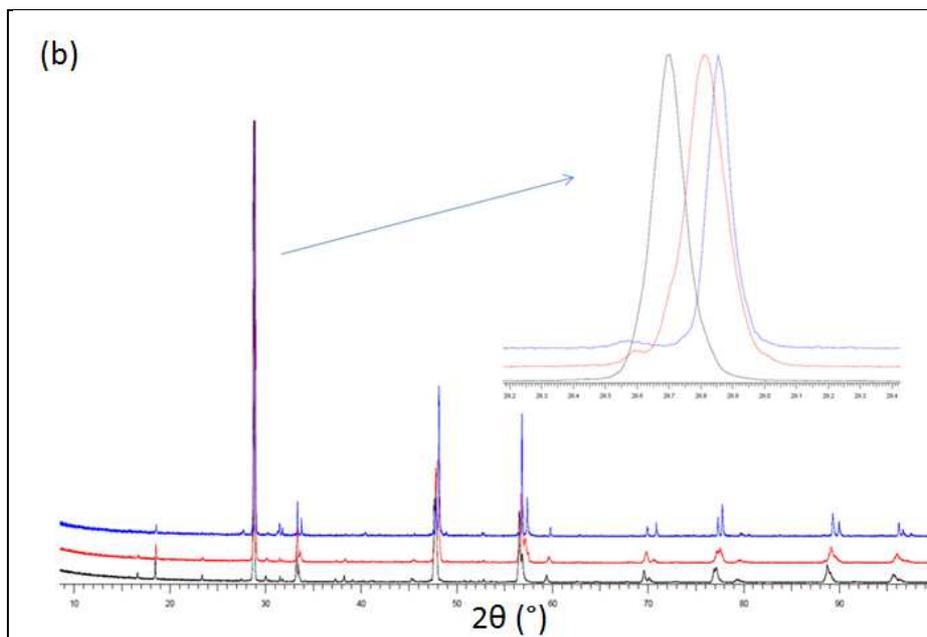


Figure III-4 (b) : Diagrammes de poudre pour $0,30 \leq x \leq 0,50$ (Si30-11 en noir, Si40-11 en rouge et Si50-41 en bleu)

Une étude approfondie de l'évolution des paramètres de la maille quadratique des différents composés ($x \leq 0,5$) en fonction du taux de silicium montre qu'elle suit la loi de Vegard [12]

(figure III-5) qui indique que pour les solutions solides de substitutions, le paramètre du réseau varie linéairement avec la composition atomique.

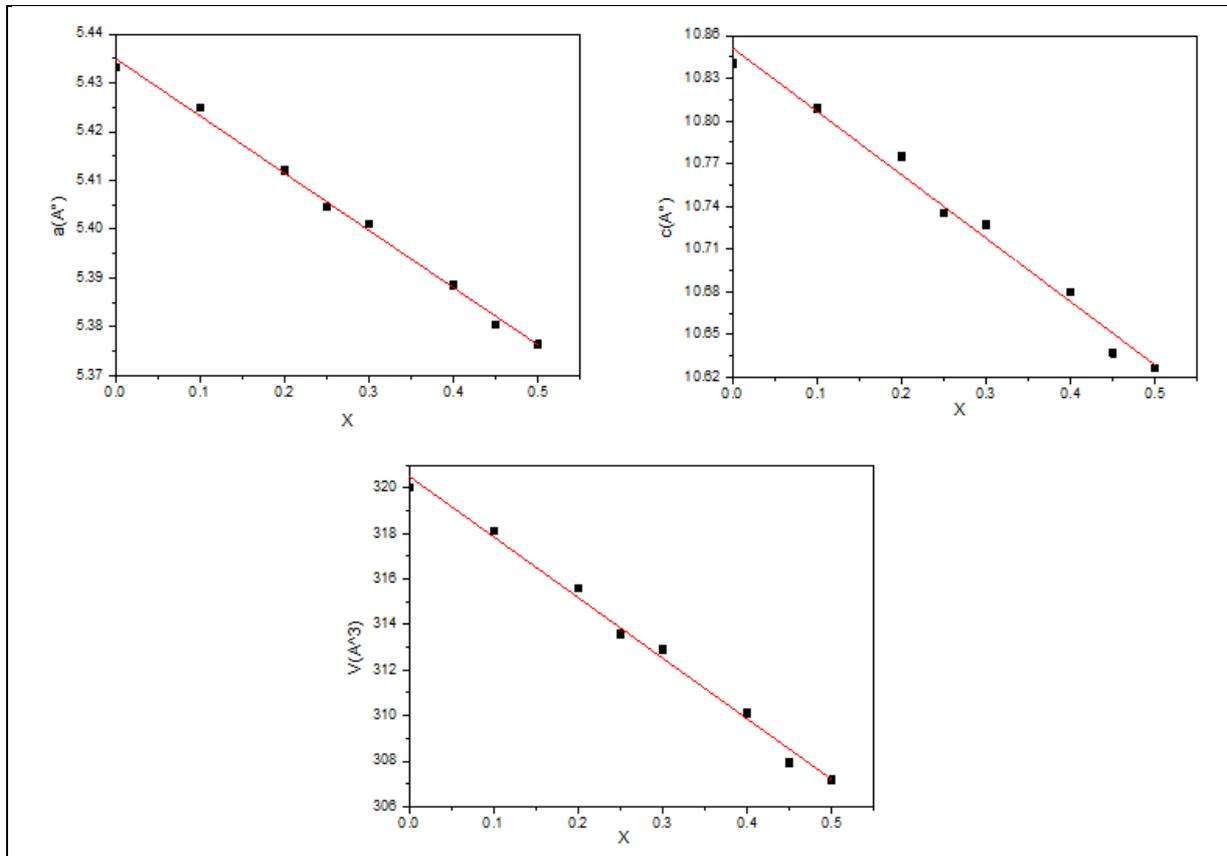


Figure III-5 : Variation des paramètres de maille (a , c et le volume v) en fonction de taux de silicium dans la solution solide ($0 \leq x \leq 0,5$). La teneur en Si est déduite à partir du volume mesuré et l'équation de la loi de Vegard.

Comme cette variation des paramètres de maille est faible (moins de 2%), on retrouve une variation affine du volume de maille.

On peut donc supposer que, dans ce domaine de composition ($0 \leq x \leq 0,5$), la série $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$ se comporte comme une solution solide. Ce résultat sera définitivement démontré par l'étude structurale sur monocristaux plus loin dans ce chapitre. On pourra donc écrire la formule de ces composés sous la forme $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_4$ qui souligne que le silicium partage la position de l'étain dans la structure kèsterite.

3-2. Pour $0,5 < x < 0,8$ (mélange de deux phases : quadratique et orthorhombique)

Les diagrammes des rayons X sur poudre des deux échantillons suivant : Si60-11 et Si75-11 montrent la présence de nouveaux pics, (voir figure III-6) à côté du pic principal (112) qui caractérise la phase quadratique. Pour ces échantillons, l'ajout d'une phase ayant une maille orthorhombique avec des paramètres proches de ceux de $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ améliore très nettement le résidu entre le diagramme expérimental et le diagramme théorique, (voir figure III-7). Le tableau III-1 récapitule les paramètres de mailles pour les échantillons correspondant à $x = 0,5; 0,6$ et $0,75$. On observe clairement que pour les 2 derniers échantillons il y a juxtaposition des 2 phases, quadratique et orthorhombique, avec des paramètres de maille pratiquement inchangés. Cette situation est typique pour un domaine biphasé entre 2 solutions solides.

Tableau III-1 : Récapitulatif des paramètres de maille de trois échantillons différents.

Éch.	Structure quadratique			Structure orthorhombique			
	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Si50-41	5,376 (4)	10,626 (9)	307,17 (8)				
Si60-11	5,374 (3)	10,618 (3)	306,74 (5)	7,472 (5)	6,434 (4)	6,174 (5)	296,87 (6)
Si75-11	5,375 (2)	10,616 (6)	306,79 (4)	7,480 (3)	6,439 (3)	6,166 (3)	297,02 (4)

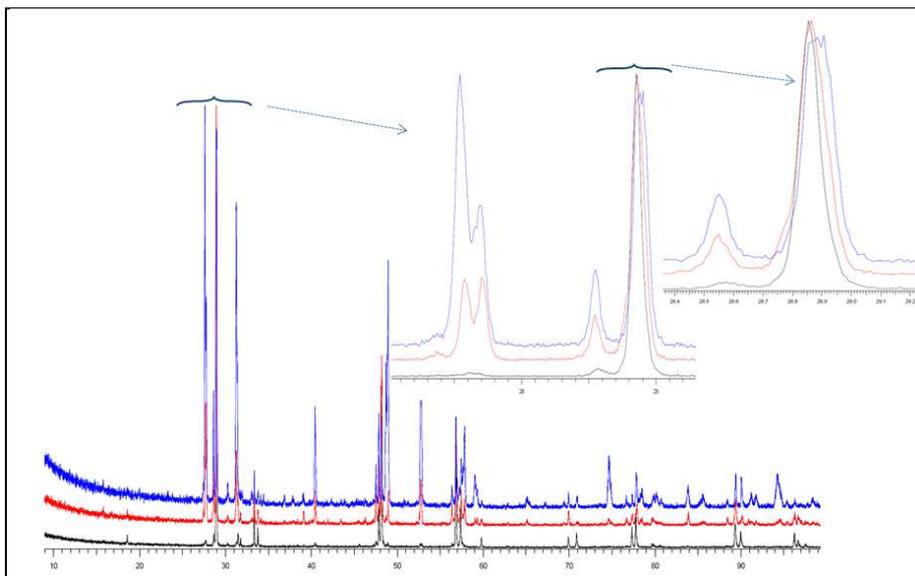


Figure III-6 : superposition des diagrammes de rayons X sur poudre (Si50-41: noir, Si60-11: rouge et Si75-11: bleu)

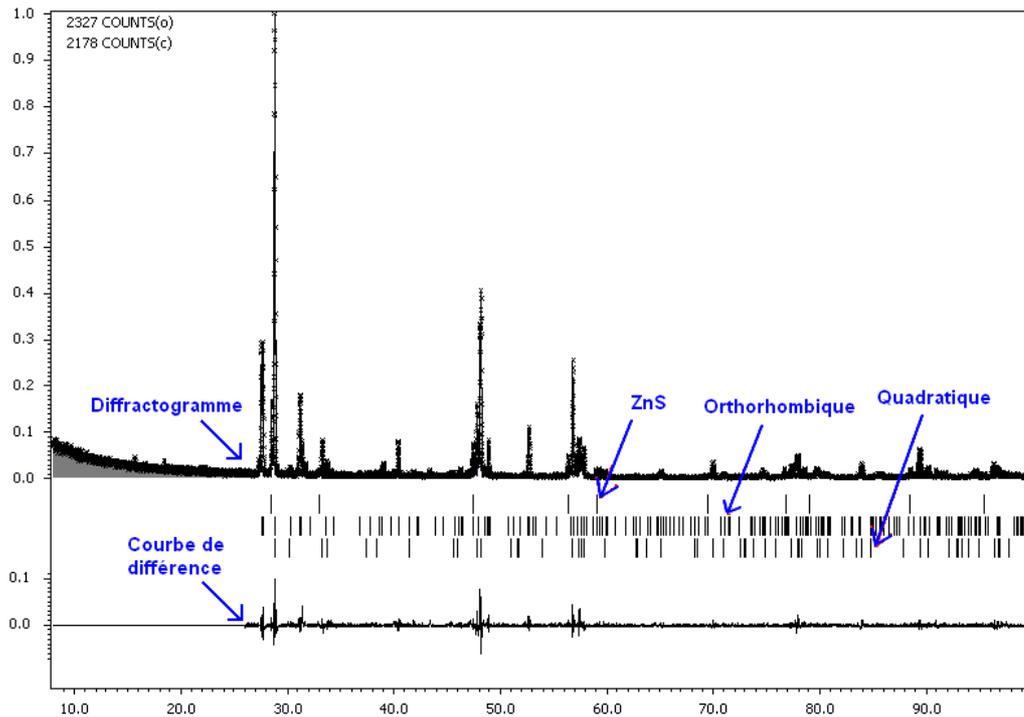


Figure III-7 : Affinement de type Rietveld d'un diagramme de poudre de l'échantillon : Si60-11, figurant les deux structures (quadratique et orthorhombique) avec un peu d'impuretés de ZnS

3-3. Pour $x > 0,8$ (structure orthorhombique)

Pour l'échantillon correspondant à $x = 0,8$, on retrouve une phase unique de structure orthorhombique (voir Figure III-8) avec des paramètres de maille légèrement plus grands que ceux de $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$. Pour finir, nous avons aussi préparé le composé limite de la série correspondant à $x = 1$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$) et nous avons retrouvé les paramètres de maille indiqués dans la littérature [6].

La figure III-8 montre que tous les pics sont indexés dans la structure orthorhombique avec le groupe d'espace $Pmn2_1$. Il apparaît que le domaine de biphasage indiqué dans la partie 3.2 est effectivement limité par les valeurs $x = 0,5$ et $x 0,8$.

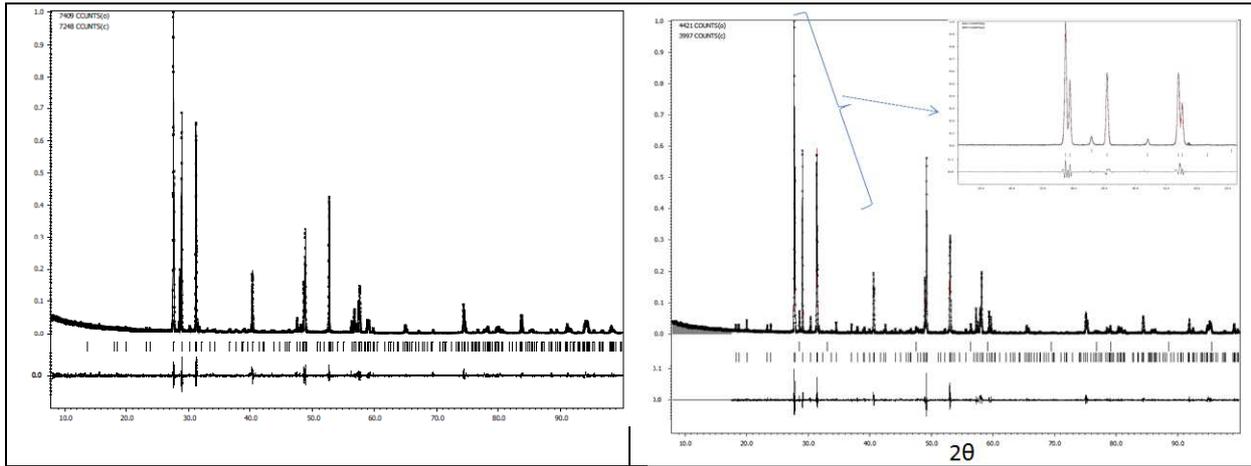


Figure III-8 : Affinement des diagrammes RX des échantillons : Si80-11(à gauche) et Si100-11 (à droite)

➤ **Conclusion**

Cette étude par diffraction sur poudre nous a permis d'affiner les paramètres de mailles de tous les échantillons ($0 \leq x \leq 1$), ces données sont regroupées dans le tableau III-2. On a entre $0 \leq x \leq 0,5$: des composés monophasés où les paramètres et les volumes de maille diminuent régulièrement, puis de $0,5 < x < 0,8$: un mélange de deux phases (quadratique et orthorhombique) avec des volumes presque constants. Enfin, pour $0,8 \leq x \leq 1$ on retrouve des échantillons monophasés et les paramètres de maille diminuent à nouveau lorsque la teneur en silicium augmente. En anticipant sur le résultat de l'étude sur monocristaux, on peut supposer que de part et d'autre du domaine biphasé, il existe 2 solutions solides, l'une de symétrie quadratique ($x \leq 0,5$) et l'autre de symétrie orthorhombique ($x \geq 0,8$), (voir figure III-9).

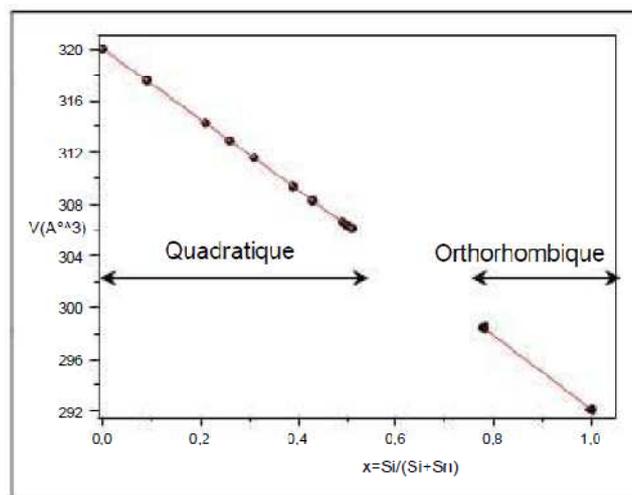


Figure III-9 : Variation du volume des mailles dans tout le domaine de x

Tableau III-2 : Évolution des paramètres et volumes de maille dans tout le domaine de x

Échantillons	Phases	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Si00-21	T	5,4332(2)		10,8402(6)	320,00(5)
Si10-11	T	5,4252(1)		10,8095(2)	318,15(2)
Si20-11	T	5,4124(2)		10,7755(6)	315,65(4)
Si25-11	T	5,4045(1)		10,7352(2)	313,57(1)
Si30-11	T	5,4017(2)		10,7278(5)	313,02(3)
Si40-31	T	5,3886(1)		10,6797(4)	310,11(3)
Si45-21	T	5,3805(5)		10,369(16)	307,93(10)
Si50-41	T	5,3764(4)		10,6265(9)	307,17(8)
Si60-11	T	5,3747(3)		10,6184(3)	306,74(5)
	O	7,4729(5)	6,4341(4)	6,1743(5)	296,87(6)
Si75-11	T	5,3756(2)		10,6168(6)	306,79(4)
	O	7,4800(3)	6,4394(3)	6,1662(3)	297,02(4)
Si80-11	O	7,4862(1)	6,4501(1)	6,1769(1)	298,27(1)
Si100-11	O	7,4372(2)	6,3986(2)	6,1381(1)	292,11(2)

III. Analyse chimique

Les mesures élémentaires des échantillons sont réalisées par l'analyse dispersive en énergie (EDX) couplé à un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 5800. L'analyseur est calibré à l'aide des standards pour donner un statut chimique quantitatif, en utilisant le raie K (pour : Cu, Zn, Si et S) et le raie L (pour : Sn). Les mesures sont faites point par point sur différentes surfaces de chaque échantillon afin de moyenner les résultats. Les échantillons sont préparés en sections polies afin de disposer d'une surface parfaitement plane et de pouvoir sélectionner au préalable des zones d'analyse.

L'analyse EDX permet, dans un premier temps, de suivre l'avancement de la réaction de synthèse à partir des précurseurs ce qui permet de décider s'il faut ou non réaliser d'autres recuits. On note que parfois, après l'analyse au MEB, on obtient des échantillons riches en impuretés (ZnS, Cu₂S, Si, ...), on est obligé de refaire la synthèse de cet échantillon avec les mêmes compositions. C'était le cas pour la composition $x = 0,50$; au cours de ma thèse j'ai préparé cet échantillon plus que dix fois afin d'avoir un composé le plus pur possible. Lorsque la pureté est satisfaisante, on réalise plusieurs points d'analyse (au moins 8 points) sur le même échantillon pour s'assurer de son homogénéité et augmenter la précision du résultat.

Dans le paragraphe II, nous avons étudié les résultats de diffraction des rayons X sur poudre et mis en évidence 3 domaines de composition en silicium. De même, on va discuter les résultats d'EDX dans ces domaines.

Dans le MEB, quand le faisceau incident frappe une surface de l'échantillon, chaque atome peut émettre un spectre RX avec ses raies correspondantes. La détection des RX et leur analyse en énergie permet l'identification des atomes présents dans la zone pointée par la sonde.

1. Résultats d'EDX pour la solution solide quadratique ($0 \leq x \leq 0,5$)

Les mesures EDX, de différentes compositions en silicium dans la solution solide ($0 \leq x \leq 0,5$) ont été réalisées sur la série d'échantillon Si00, Si10, Si20, Si25, Si30, Si35, Si40 et Si50. De façon générale, on a un bon accord entre les compositions ciblées à celles obtenues (voir Tableau III-3).

Tableau III-3 : Résultats d'analyse EDX pour la solution solide quadratique ($0 \leq x \leq 0,5$)

Échantillons	% atomique	Observé	Ciblé
Si00-21	Cu	25,7	25,00
	Zn	12,2	12,50
	Sn	12,5	12,50
	S	49,6	50,00
Si10-11	Cu	25,0	25,00
	Zn	12,5	12,50
	Sn	11,2	11,25
	Si	1,2	1,25
	S	50,0	50,00
Si20-11	Cu	25,0	25,00
	Zn	12,5	12,50
	Sn	10,0	10,00
	Si	2,4	2,50
	S	49,9	50,00
Si25-11	Cu	24,9	25,00
	Zn	12,5	12,50
	Sn	9,4	9,375
	Si	3,1	3,125
	S	49,9	50,00
Si30-11	Cu	25,0	25,00
	Zn	12,5	12,50
	Sn	8,7	8,75
	Si	3,7	3,75
	S	50,0	50,00

Si35-11	Cu	24,2	25,00
	Zn	12,2	12,50
	Sn	10,0	8,125
	Si	3,2	4,375
	S	50,3	50,00
Si40-21	Cu	25,0	25,00
	Zn	12,5	12,50
	Sn	7,5	7,50
	Si	4,9	5,00
	S	49,9	50,00
Si50-41	Cu	25,0	25,00
	Zn	12,4	12,50
	Sn	6,2	6,25
	Si	6,3	6,25
	S	50,0	50,00

La figure III-10 représente une surface ainsi que le spectre dispersif en énergie du premier point d'analyse et les pourcentages atomiques de chaque élément de l'échantillon Si25-11.

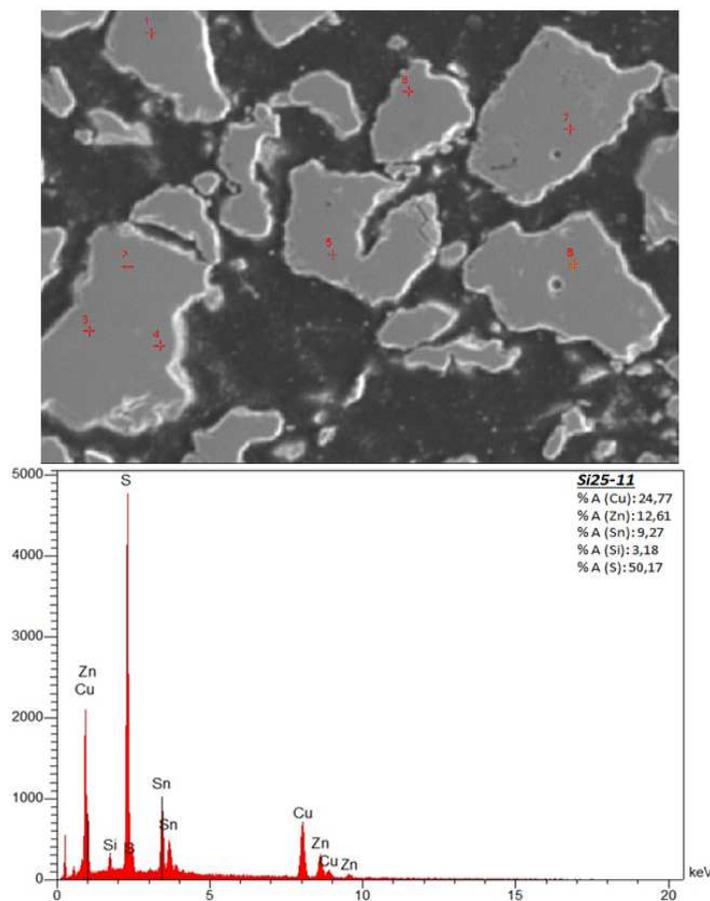


Figure III-10: Image du MEB et spectre dispersif en énergie du premier point du composé Si25-11

2. Résultats d'EDX dans la région de deux phases ($0,5 < x < 0,8$)

L'analyse au MEB sur les échantillons Si60-11 et Si75-11 montre que les valeurs trouvées ne correspondent pas avec celles visées. Deux types de grains avec des proportions variables sont visibles lors de cette analyse. Les proportions en cuivre, zinc et soufre sont à peu près bien respectées, cependant les proportions en silicium et étain ne sont pas celles visées par la synthèse. Une partie des grains possède une composition voisine de $x = 0,50$ alors que l'autre partie des grains a une composition proche de $x = 0,80$.

Une photo MEB de l'échantillon Si60-11 (voir figure III-11) montre ces deux types de compositions : d'une part l'analyse du point N°1 donne des pourcentages atomiques d'un grain qui est plus riche en étain qu'en silicium. D'autre part, l'analyse du point N°4 sur ce même échantillon montre des pourcentages atomiques qui sont plus riches en silicium qu'en étain ; ceci est bien visible sur les spectres dispersifs en énergie (figure III-12).

D'autre part, nous pouvons voir que la grosseur des grains au sein d'une même poudre change. En effet, pour Si60-11, (de même que pour Si75-11) les grains peuvent avoir une taille de 75 μm voire 100 μm , comparées aux composés monophasés qui eux n'atteignent pas plus de 50 μm . Ce type d'observation permet de suggérer encore une fois un mélange de phases au sein des composés Si60-11 et Si75-11.

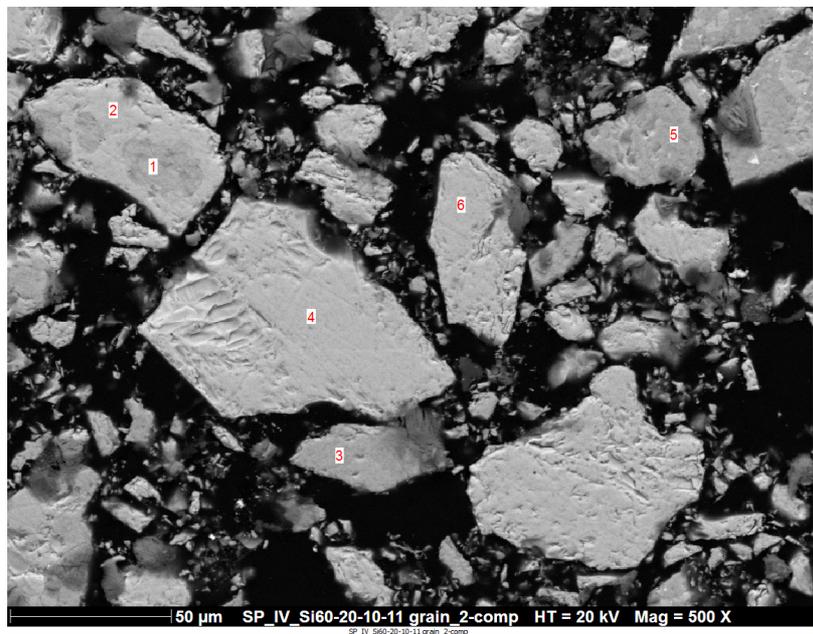


Figure III-11 : Image du MEB du composé Si60-11

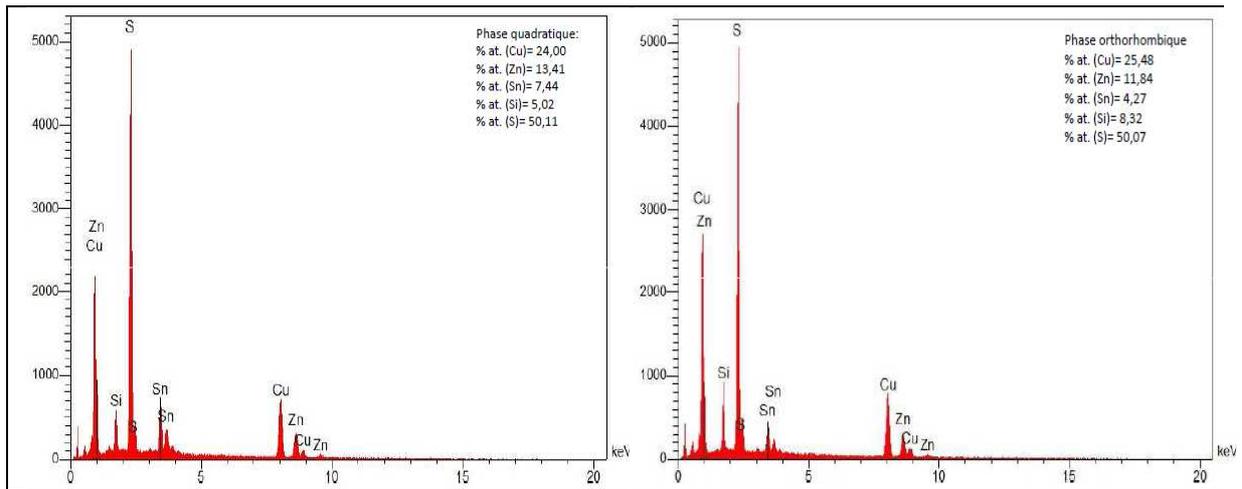


Figure III-12 : Spectres dispersifs en énergie et pourcentages atomiques de chaque élément (à gauche: la phase quadratique et à droite: la phase orthorhombique) du composé Si60-11

3. Résultats d'EDX pour la solution solide orthorhombique ($0,8 \leq x \leq 1$)

L'analyse EDX confirme les résultats obtenus par la diffraction des rayons X sur poudre, deux échantillons ont été synthétisés dans le domaine de composition riche en silicium: Si80-11 et Si100-21. La photo du MEB, (figure III-13) indique une grande homogénéité de ces composés et l'analyse montre que les pourcentages atomiques obtenus sont très proches de ceux visés.

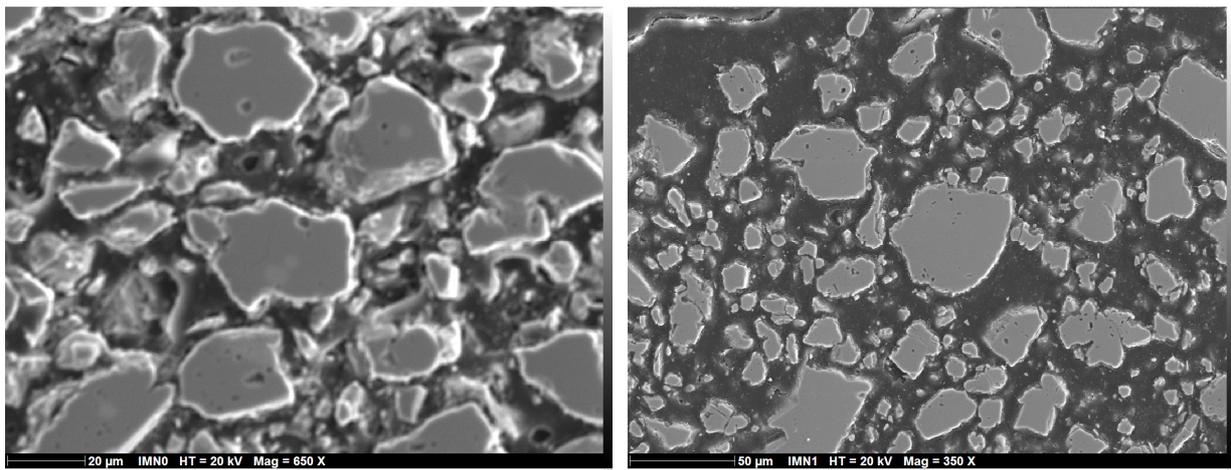


Figure III-13 : Photos MEB des composés orthorhombiques (à gauche : Si80-11, à droite : Si100-21)

IV. Diffraction des rayons X sur monocristaux

1. Méthode de synthèse des cristaux

Les cristaux étudiés dans cette thèse ont été préparés à partir des poudres déjà synthétisées. La cristallisation des phases peut se faire selon 2 protocoles, soit un transport à l'iode ou soit dans un sel fondu (KI), à haute température pendant une semaine environ. Différentes formes et tailles de cristaux sont obtenues lors de la cristallisation, (voir figure III-14).

L'enregistrement des clichés de diffraction ont été faits à l'aide d'un diffractomètre Bruker-Nonius Kappa CCD, qui utilise la raie $K\alpha_1$ du molybdène ($0,71073\text{\AA}$).

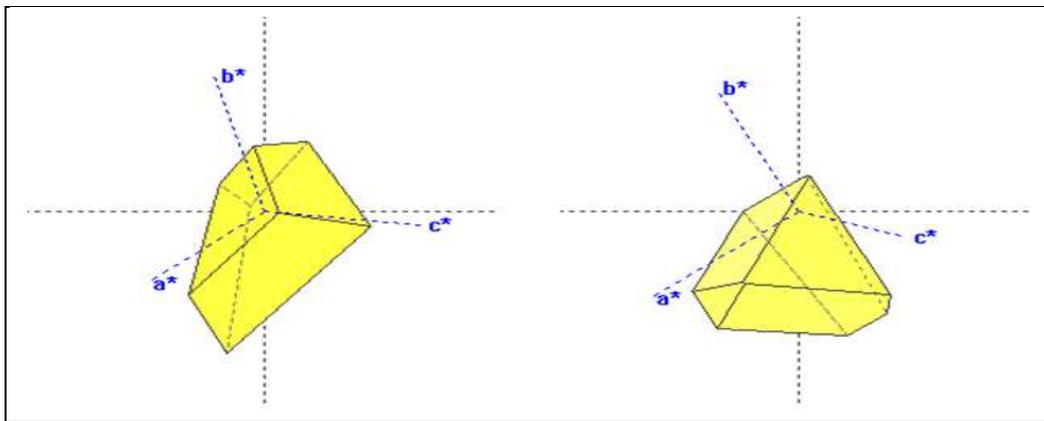


Figure III-14 : Différents formes de cristaux obtenus lors de la cristallisation

2. Étude structurale

2-1. Étude structurale des monocristaux obtenus à phase quadratique

A part les deux composés limites de la série $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$, aucune étude structurale n'était faite sur ces composés $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Si})\text{S}_4$.

Afin de confirmer que la structure kesterite (groupe d'espace $I-4$) est conservée à l'intérieur de la solution solide quadratique ($0 \leq x \leq 0,5$), une étude par diffraction des rayons X a été réalisée sur des monocristaux. Pour ces composés $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn,Si})\text{S}_4$ correspondant à $x = \text{Si}/(\text{Sn}+\text{Si}) \leq 0,5$, on s'attend à ce que l'étain et le silicium partagent le même site 2b. Les taux d'occupations du site (s.o.f.) de deux atomes de Sn et Si ont été fixés en premier lieu en fonction de la composition moyenne, dans une deuxième étape les taux d'occupations ont été affinés avec la restriction $\text{s.o.f.}(\text{Sn}) + \text{s.o.f.}(\text{Si}) = 1$. Le rapport $\text{Si}/(\text{Sn}+\text{Si})$ sur ce site ne devrait pas être beaucoup modifiée lors de l'affinement. Cela n'a pas été le cas dans notre travail, les

compositions cristallographiques obtenues sont systématiquement inférieures à celles ciblées. Une raison possible de cette particularité pourrait être due à la grande disparité de rayon entre l'étain et le silicium qui conduit probablement à des grandes déformations dans la structure et empêche la croissance d'un cristal de haute qualité avec la plus haute teneur en silicium. De ce fait, les seuls cristaux de qualité suffisante seraient de composition plus pauvre en silicium que le reste de l'échantillon.

Une étude récemment menée par Choubrac et al [13] montre que les conditions de synthèse ont une forte importance sur la distribution du cuivre et du zinc sur les sites 2c et 2d, ce qui conduit à la structure kesterite totalement désordonnée où Cu et Zn sont distribuées de manière aléatoire (l'échantillon est trempé à la fin du cycle de synthèse). Dans ce cas, la structure doit être décrite dans le groupe d'espace $I-42m$ dans lequel le cuivre et le zinc partagent la position 4d. Étant donné que les échantillons ont été refroidis, en les plongeant dans un bain de glace à la fin du processus de synthèse (trempe) on s'attend à un fort désordre Cu/Zn dans les composés étudiés et l'affinement structural a été conduit dans le groupe d'espace $I-42m$ de la structure kesterite désordonnée. Les données cristallographiques et les résultats d'affinements des cristaux étudiés à la solution solide $0 \leq x \leq 0,5$ sont rassemblés dans le tableau III-4.

Tableau III-4 : Données principales des affinements sur monocristaux de la solution solide $Cu_2ZnSn_{1-x}Si_xS_4$ dans le groupe d'espace $I-42m$.

	<i>Échantillon I</i>	<i>Échantillon II</i>	<i>Échantillon III</i>	<i>Échantillon IV</i>
a (Å)	5,43440(15)*	5,4310(6)	5,4174(3)	5,4044(5)
c (Å)	10,8482(6)*	10,8172(12)	10,7737(6)	10,7793(12)
V (Å ³)	320,08(2)	319,06(6)	316,19(3)	314,84(5)
N _{obs} /N _{all} (recorded)	2697/2751	2150/2535	2950/2991	3884/4398
R _{int} (obs/all)	7,45/7,46	7,19/7,52	4,81/4,81	7,84/7,94
# refined param	14	15	15	15
N _{obs} /N _{all} (unique)	368/371	342/381	366/366	374/388
R(obs/all)	2,18/2,23	3,12/4,57	2,55/2,55	2,88/3,19
R _w (obs/all)	5,23/5,26	6,92/7,42	5,81/5,81	7,71/7,88
ρ (e ⁻ /Å ³)+/-	0,36/-0,99	1,64/-0,87	0,49/-0,52	0,45/-0,59
S $\delta i(x,x,z)$				
x	0,75631(8)	0,75476(14)	0,75298(7)	0,7519(1)
z	0,1282(5)	0,12745(8)	0,12655(4)	0,12617(7)
U _{iso} (S)	0,01212(14)	0,0143(2)	0,0148(2)	0,0177(2)
x Vegard/Refined	0/-	0,035/0,083(7)	0,14/0,176(4)	0,19/0,246(4)

* Å partir du diagramme de poudre [5]

Les données cristallographiques et les résultats d'affinements de chaque cristal sont donnés dans l'annexe III-1. Ces résultats confirment de façon très nette l'existence d'une solution solide pour des teneurs en silicium $x \leq 0,5$. Un autre résultat de cette étude est l'évolution de la distance cations-anions dans cette solution solide. Étant donnée la distorsion de la maille due au remplacement de l'étain par le silicium il y a un léger changement de la position de l'atome de soufre qui se rapproche de la position 2b occupée par l'atome moyen Sn/Si, la teneur en silicium augmente et le rayon de Sn/Si diminue. Par contre, les longueurs de liaisons Cu-S et Zn-S restent quasiment constante, (voir figure III-15). De ce fait, les valeurs de valence de cuivre et de zinc sont toujours proches de +1 et +2, respectivement. Cette observation est une bonne validation de l'étude structurale de la solution solide quadratique. Le tableau III-5 donne l'évolution de la longueur des liaisons cations-anions, ainsi que les valences des monocristaux étudiés.

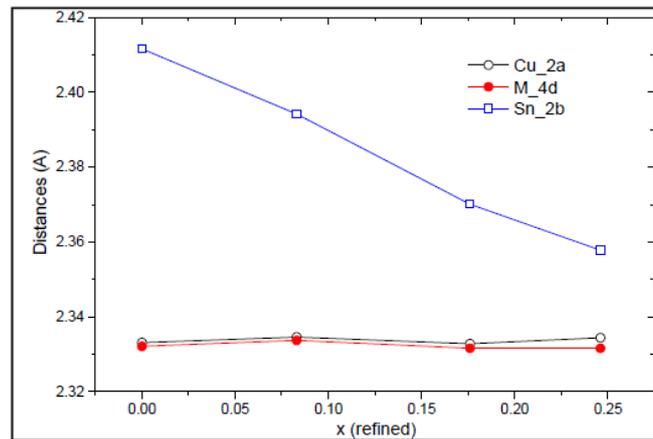


Figure III-15 : Évolution des distances en fonction de la valeur de x obtenue par l'affinement.

Tableau III-5 : Évolution des distances et des valences des composés de la solution solide quadratique

x affinées	0	0,09	0,176	0,246
d (Cu(2a) – S)	2, 3331(5)	2,3346 (9)	2,3328 (4)	2,3344 (7)
d (Cu/Zn(4d) – S)	2,3321 (5)	2,3337 (9)	2,3316 (4)	2,3316 (7)
d (Sn/Si(2b) – S)	2,4116 (5)	2,3942(9)	2, 3701(4)	2,3578 (7)
v_{ij} Cu(2a)	0,97	0,97	0,98	0,97
v_{ij} Cu/Zn(4d)	0,97/2,08	0,97/2,07	0,98/2,08	0,98/2,09
v_{ij} Sn/Si(2b)	3,87	4,05/1,94	4,33/2,07	4,48/2,14

Le calcul de valence de liaison (v_{ij}) est réalisé en utilisant la relation de Brese et O’Keeffe [14-15] suivante :

$$v_{ij} = \exp [(R_{ij} - d_{ij})/b] \quad \text{(III-2)}$$

Avec $b = 0,37$, R_{ij} coefficients tabulés et d_{ij} la distance cation-anion.

2-2. Étude structurale du composé $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{0.210(4)}\text{Si}_{0.790(4)}\text{S}_4$

Nous avons eu la chance de trouver un monocristal utilisable en diffraction des rayons X pour lequel la composition mesurée est très proche de celle ciblée à $x = \text{Si}/(\text{Si}+\text{Sn}) = 0,8$. Comme nous l’avons vu dans la partie consacrée à l’étude par diffraction sur poudre, la symétrie correspondante est orthorhombique avec un volume de maille élémentaire ($298,5 \text{ \AA}^3$) juste au-dessus de celui du composé sans étain ($292,11(2) \text{ \AA}^3$). Les paramètres de la maille déterminés à partir du monocristal ($7,4867 \text{ \AA}$, $6,4526 \text{ \AA}$, $6,1797 \text{ \AA}$) sont très proches de ceux de la poudre.

La structure cristalline a été affinée en utilisant les paramètres de la maille de la poudre dans le groupe d’espace $Pmn2_1$, avec comme point de départ la structure wurtz-stannite de $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$. L’optimisation de la forme et de la taille du cristal ont été effectuées à l’aide du programme X-Shape [16]. Les principaux résultats pour le composé Si80-11 sont donnés par le tableau III-6.

Tableau III-6 : Données cristallographiques de l’affinement du monocristal Si80-11

Atomes	Sites	s. o. f*	x/a	y/b	z/c	U_{eq}^{**}
Cu_4b	4b	1	0,24825(16)	0,17258(17)	0,3377(3)	
Zn_2a	2a	1	0	0,3459(3)	0,8403(3)	
Sn_2a	2a	0,21	0	0,6721(4)	0,3439(2)	
Si_2a	2a	0,79	0	0,6721(4)	0,3439(2)	
S1	2a	1	0	0,3542(6)	0,4655(6)	0,0146(9)
S2	2a	1	0	0,6768(7)	0,9894(7)	0,0129(8)
S3	4b	1	0,2587(4)	0,1714 (4)	-0,0404(4)	0,0155(7)

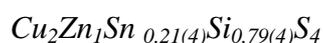
* s.o.f : taux d’occupation.

** U_{eq} : Paramètres de déplacement atomiques équivalents.

Le premier affinement, sans prendre en considération l’étain, conduit à un très mauvais facteur de résiduel $R/R_w(\text{obs}) = 12,00/25,35$ avec un grand pic positif dans la carte de différence de Fourier de $6,71 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, proche de la position de silicium. Cela indique clairement que plus de densité électronique est nécessaire sur ce site. C’est une preuve directe que l’étain

partage la même position que le silicium. L'étape suivante a donc consisté à ajouter de l'étain sur la position du silicium. Dans un premier temps, les facteurs d'occupation ont été fixés à $s.o.f(Sn) = 0,2$ et $s.o.f(Si) = 0,8$ ce qui a nettement amélioré la qualité de l'affinement ($R/Rw(obs) = 5,21/9,73$). Finalement, ces taux d'occupation ont été affinés, avec la contrainte $s.o.f(Sn) + s.o.f(Si) = 1$. Ils ont convergé à 0,21 et 0,79 pour Sn et Si, respectivement, avec des valeurs très satisfaisantes pour les facteurs résiduels ($R/Rw(obs) = 5,18/9,66$) ainsi que pour les résidus de différence de Fourier ($1,79/-1,88e^{-}/\text{Å}^3$). La formule finale obtenue est donc $Cu_2ZnSn_{0,21(4)}Si_{0,79(4)}S_4$. Les résultats de cet affinement sont rassemblés dans le tableau III-7.

Tableau III-7 : Données physiques, cristallographiques et résultats d'affinement du composé



Données physiques et cristallographiques	
Formule chimique	$Cu_2Zn_1Sn_{0,21}Si_{0,79}S_4$
Masse molaire/g.mol ⁻¹	368,1
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	P mn2 ₁
Z	2
a/Å	7,48624(15)
b/Å	6,45017(13)
c/Å	6,17696(12)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volume/Å ³	298,27(1)
Conditions d'enregistrement	
Température/K	293
Radiation $\lambda/\text{Å}$	0,71073 (Mo K α)
Diffractomètre	Nonius CCD
Domaine angulaire $\theta/^\circ$	7,0-37,0
Affinement	
Coefficient d'absorption, μ/mm^{-1}	13,277
Nombre de réflexions mesurées	5386
Nombre de réflexions indépendantes	1321
R_{int}	0,1139
$R_I (I > 2\sigma(I))$	0,0778
$wR(F^2) (I > 2\sigma(I))$	0,1240
R_I (all data)	0,1867
$wR(F^2)$ (all data)	0,1633
Goodness of fit on F^2	1,34

V. Conclusions

La diffraction des rayons X sur poudre (DRX) et l'analyse dispersive en énergie (EDX) montrent la présence de deux solutions solides distinctes:

- ✓ entre $0 \leq x \leq 0,5$: une solution solide quadratique ($I-42m$)
- ✓ entre $0,8 \leq x \leq 1$: une solution solide orthorhombique ($Pmn2_1$)
- ✓ Un domaine biphasé ($0,5 < x < 0,8$)

Différentes formes et tailles de cristaux sont obtenues lors de cristallisation et leurs études structurales confirment les résultats de DRX et EDX.

Références bibliographiques

- [1] Nitsche, R., Sargent, D. F., Wild, P., *Journal of Crystal Growth*, 1, (1967), 52-53.
- [2] Yao, G-Q., Shen, H-S., Honig, E. D., Kershaw, R. Dwight, K., Wold, A., *Solid State Ionics*, 24, (1987), 249-252.
- [3] Hall, S. R.; Szymanski, J. T.; Stewart, J. M., *the Canadian Mineralogist*, 16, (1978) 131-137
- [4] Schorr, S.; Hoebler, H. J.; Tovar, M., *European Journal of Mineralogy*, 19, (2007) 65-73.
- [5] Choubrac, L.; Lafond, A.; Guillot-Deudon, C.; Moëlo, Y.; Jobic, S., *Inorganic Chemistry*, 51, (2012) 3346–3348
- [6] Rosmus, K. A., Aitken, J. A., *Acta Crystallographica Section E*, E67, i28 (2011), [doi : 10.1107/S1600536811008889]
- [7] Rosmus, K. A.; Brunetta, C. D.; Srnc, M. N.; Karuppanan, B.; Aitken, J. A. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 638, (2012) 2578–2584
- [8] Shannon, R. D. *Acta Crystallographica Section A*, 32, (1976) 751–767.
- [9] Petricek, V., Dusek, M., Palatinus, L. *JANA2006*, The crystallographic computing system ; Institut of Physics : Praha, Czech Republic, (2006).
- [10] Le Bail, A., *Powder Diffraction*, 20, (2005) 316-326
- [11] Rietveld, H., *Journal of Applied Crystallography*, 2, (1969) 65-71
- [12] Fournet, G., *Journal de Physique et le Radium*, Tome 14, (1953) 374-380
- [13] Choubrac, L., Paris, M., Lafond, A., Guillot-Deudon, C., Rocquefelte, X., Jobic, S., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, (2013) 10722-10725
- [14] Brese, N. E., O'Keeffe, M., *Acta Crystallography*, B47, (1991) 192-197
- [15] Brown, I. D., Altermatt, D., *Acta Crystallography*, B41 (1985) 244-247
- [16] X-Shape, Stoe & Cie, Darmstadt, Germany, (2002)

Chapitre IV

Etudes optiques et spectroscopiques

Dans ce chapitre nous nous intéressons, en premier temps à l'étude optique par l'UV-Visible-proche infrarouge à fin de suivre l'évolution de la valeur du gap optique en fonction de la teneur en silicium. En second temps les résultats de l'étude par les spectroscopies Raman et RMN sont présentées. Ces techniques de caractérisation permettent de mieux comprendre les phénomènes qui se déroulent avec l'insertion de silicium dans la structure $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}, \text{Si})\text{S}_4$.

I. Étude optique

1. Bref rappel

L'absorption optique par réflectance diffuse est une technique de caractérisation des composés de types semi-conducteurs sous forme de poudre qui donne la valeur du gap E_g du composé correspondant. Le principe du processus d'absorption optique dépend de l'énergie des photons incidents et de bande d'énergie (structure de bande) du matériau. Pour un semi-conducteur pur, l'excitation d'un électron de la bande de valence (E_v) vers la bande de conduction (E_c) et l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ ne se font que si le photon a une énergie plus grande que la largeur de la bande interdite soit $h\nu > E_c - E_v = E_g$. Cela entraîne un seuil bien visible sur le spectre d'absorption optique. Pour les semi-conducteurs qui intéressent le domaine de la conversion photovoltaïque, ce seuil d'absorption est situé à la limite du spectre visible avec E_g de l'ordre de 1,2 à 1,5 eV. Néanmoins, pour les semi-conducteurs, on peut observer des transitions pour des énergies inférieures lorsqu'il existe des états localisés dans la bande interdite. L'énergie de la bande interdite est déterminée par plusieurs techniques : la transmission, la photoluminescence et la réflexion. L'ensemble de ces techniques montre que l'allure du spectre d'absorption est une caractéristique optique de matériaux qui évoluent avec la composition. Dans le tableau IV-1, on donne quelques composés qui présentent un gap direct variant entre 1 eV et 2 eV, dans le domaine du Visible-proche infrarouge, avec un grand coefficient d'absorption (10^4 cm^{-1}).

Tableau IV-1 : Valeurs des gaps de quelques matériaux absorbeurs.

Matériaux	E_g (eV)	Références
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	1,0	[1,2]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	1,35 – 1,7	[3-5]
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	2,02	[6]
$\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$	2,08	[7]
$\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$	1,52	[8]
$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	1,06	[9]

Dans l'étude présentée ici, à partir des spectres de réflectance diffuse, donnant la réflectance R du matériau en fonction de la longueur d'onde, on applique la transformation de Kubelka-Munk qui permet de calculer l'absorption optique notée $K/S = (1-R)^2/2R$.

2. Évolution du gap en fonction du taux de silicium

Dans notre travail, on va suivre l'évolution du gap optique en fonction de la teneur en silicium ajouté dans la structure $(Cu_2Zn(Sn, Si)S_4)$.

2-1. Gap optique dans la solution solide quadratique ($0 \leq x \leq 0,5$)

Sur la figure IV-1, on donne l'évolution de quelques spectres de réflectance diffuse dans la solution solide quadratique qui a été mise en évidence dans le chapitre III, c'est-à-dire pour des taux de silicium x compris entre 0 et 0,5. Nous pouvons observer que le seuil d'absorption évolue progressivement avec l'ajout du silicium. Les valeurs des gaps déterminés à partir de ces spectres sont données dans le tableau IV-2.

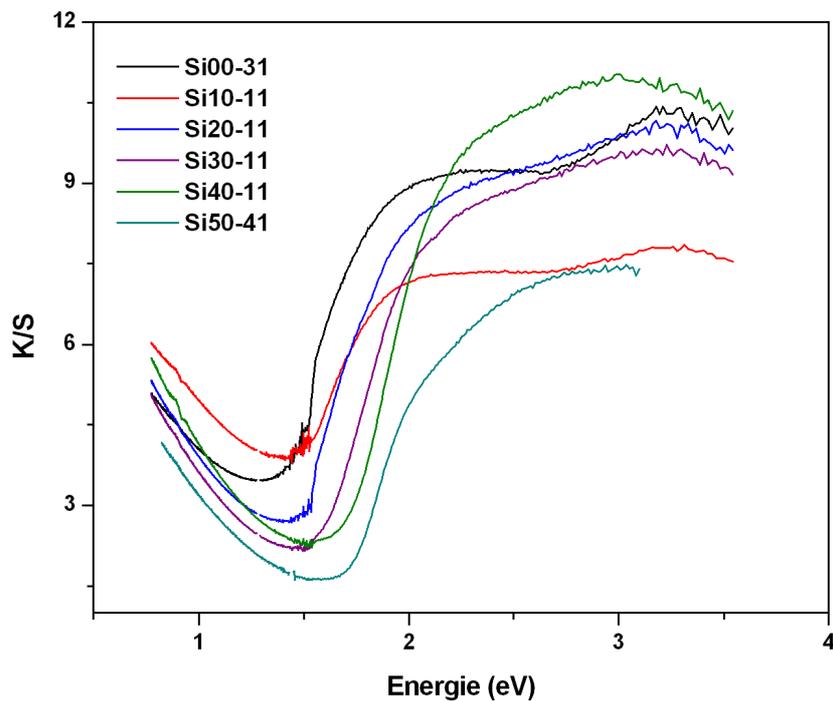


Figure IV-1 : Spectres de réflectance diffuse des composés de la solution solide quadratique

Tableau IV-2 : Valeurs des gaps à différents compositions de la solution solide quadratique

Échantillon	x(Cible)	x(EDX)	E_g (eV)
1	0	0	1,31
2	0,10	0,09	1,50
3	0,20	0,21	1,51
4	0,25	0,26	1,51
5	0,30	0,31	1,61
6	0,40	0,39	1,70
7	0,45	0,43	1,72
8	0,50	0,50	1,73

On peut tracer ainsi l'évolution du gap en fonction de x (voir figure IV-2), qui montre une augmentation monotone du gap lorsque le taux de silicium augmente. Les irrégularités observées proviennent de la difficulté de déterminer le vrai seuil d'absorption à partir des spectres de réflectance diffuse qui dépendent de multiples facteurs comme par exemple la taille des grains qui composent la poudre.

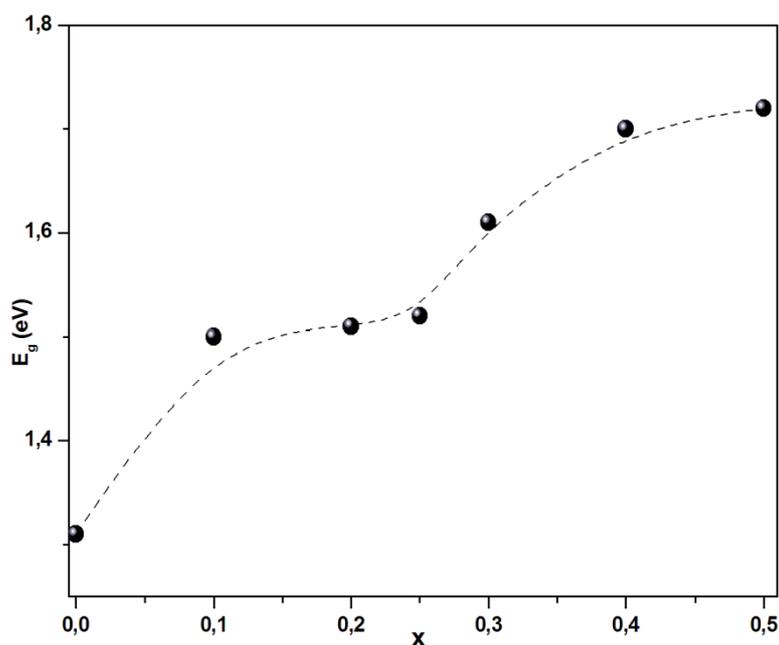


Figure IV-2 : Évolution des valeurs gap en fonction de x dans la solution solide quadratique

2-2. Gap optique dans la région biphasée et dans la solution solide orthorhombique

✓ Pour les échantillons Si60-11 et Si75-11, il apparaît deux gaps (voir figure IV-3), ce qui confirme la présence de deux compositions différentes pour ces échantillons. La valeur du gap est quasi-identique pour celles qui semblent être proche de la phase quadratique 1,75 eV et 1,78 eV respectivement pour Si60-11 et Si75-11. La valeur du deuxième gap est plutôt proche de celle de la phase orthorhombique [10] qui sont respectivement, 2,35 eV et 2,43 eV pour Si60-11 et Si75-11.

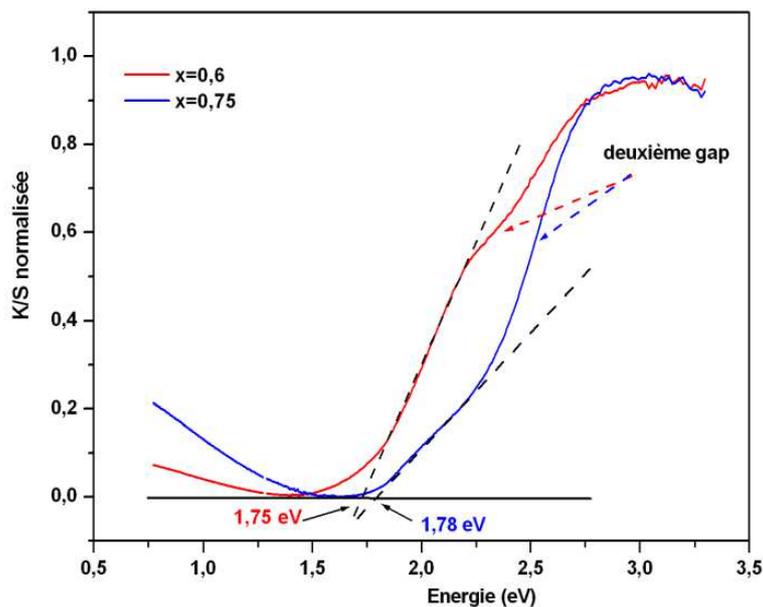


Figure IV-3 : Spectres de réflectance diffuse des composés Si60-11 et Si75-11 ou la présence de deux gaps peuvent être visibles

✓ Pour les deux échantillons Si80 et Si100 à structure orthorhombique, on trouve les valeurs de gaps 2,08 eV et 2,6 eV, respectivement (voir figure IV-4). La valeur du gap de l'échantillon Si100 est proche de celle trouvé à la bibliographie [11].

En résumé, l'énergie du gap évolue avec la substitution de l'étain par le silicium, il passe de 1,31 eV pour CZTS ($x=0$) à 2,6 eV pour $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ ($x=1$).

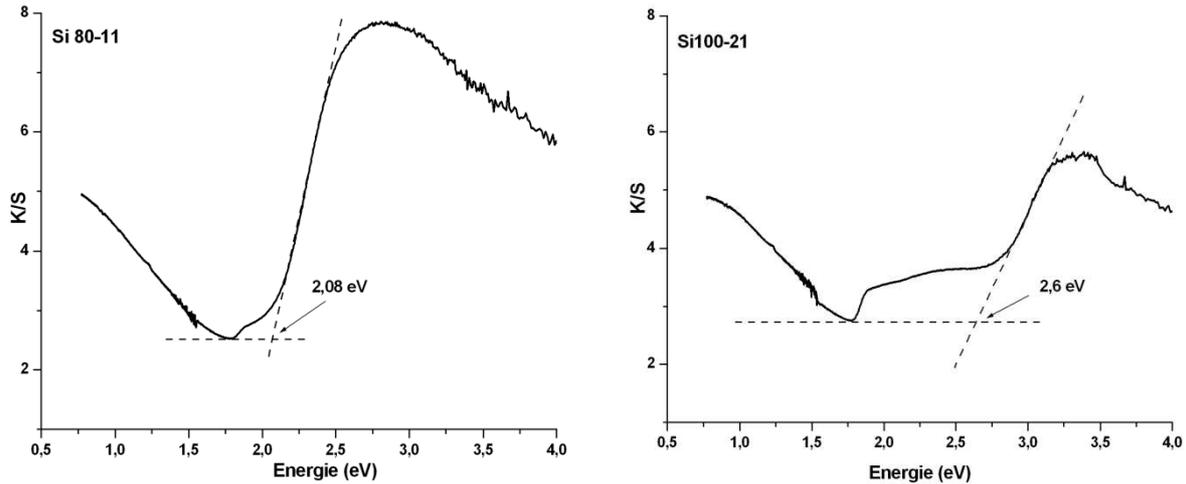


Figure IV-4 : Spectres de réflectance diffuse des composés de la solution solide orthorhombique

3. Effet de broyage

En plus, de la composition de l'échantillon qui influe sur la bande interdite, la taille des grains peut être un paramètre intéressant pour suivre l'énergie de gap. Nous avons également choisi l'échantillon Si50-31 pour étudier l'effet des différents modes de broyage ; d'abord un simple broyage manuellement puis des broyages pendant 15 min et 3 h, respectivement, avec un broyeur planétaire. Après chaque broyage, on fait la mesure de la réflectance diffuse, on obtient des spectres qui sont donnés à la figure IV-5. Les gaps obtenus de broyage manuel et de celui à 15 minutes au broyeur planétaire sont très proches 1,74 eV et 1,72 eV, respectivement. Sur les courbes de réflectance, on constate que le broyage mécanique de courte durée augmente la valeur du seuil d'absorption. Le broyage très long (3 h) modifie très profondément le matériau, la valeur du gap déterminé à partir de la réflectance (1,48 eV) n'est plus celui du composé $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{0,5}\text{Si}_{0,5})\text{S}_4$.

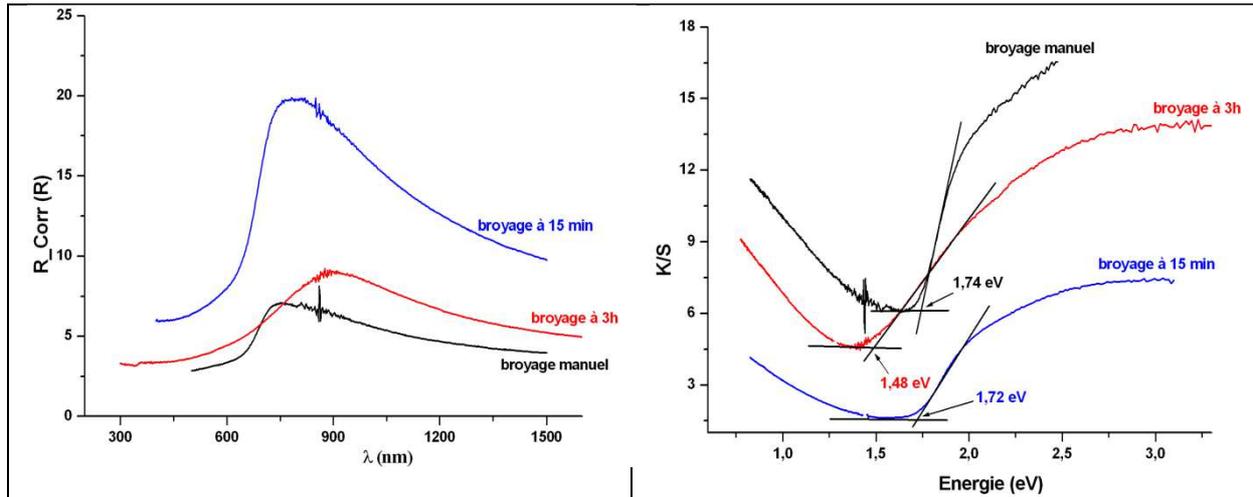


Figure IV-5 : Effet de broyage : Spectres de la réflectance diffuse en fonction de longueur d'onde (à gauche) et spectres K/S en fonction de l'énergie (à droite) de l'échantillon Si50-31

Pour mieux comprendre le changement mis en évidence sur les spectres de réflectance diffuse, nous avons analysées ces échantillons par la diffraction des rayons X. La figure IV-6 représente les diffractogrammes de l'échantillon Si50-31 broyé pendant 15 min et celui broyé pendant 3h, on remarque l'élargissement des pics ainsi que la diminution des intensités en passant de 15 min à 3h, ceci indique que l'échantillon devient peu à peu amorphe et il perd sa cristallinité.

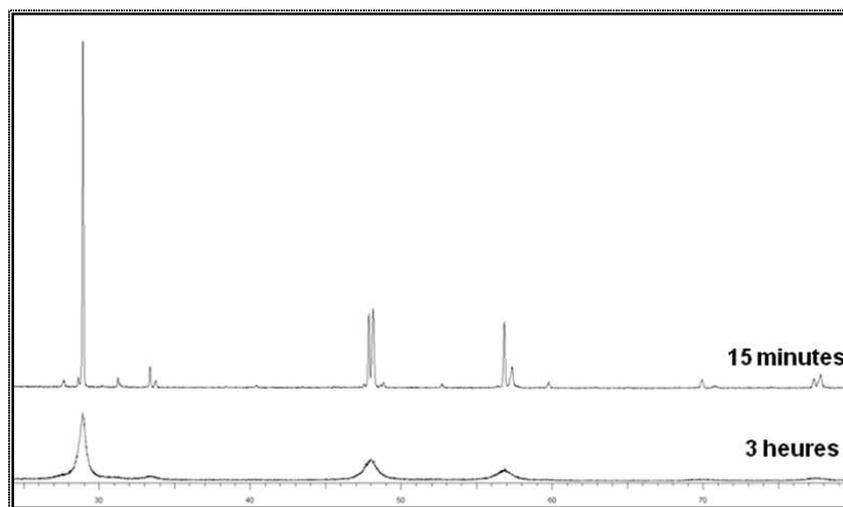


Figure IV-6 : Comparaison des diffractogrammes des rayons X de l'échantillon Si50-31 à différents temps de broyage

II. Études spectroscopiques

1. Spectroscopie de diffusion Raman

Dans le but d'établir des corrélations structure-propriétés dans les composés CZTSiS, la spectroscopie Raman est largement utilisée comme complément à la DRX pour caractériser ces derniers en forme de poudre et/ou des cristaux. L'étude bibliographique montre qu'un échantillon stoechiométrique de CZTS de structure kesterite ordonnée possède 27 modes optiquement actifs [12,13].

1-1. Généralités sur l'effet Raman

Lorsqu'on irradie un échantillon (poudre ou cristal) par une source lumineuse monochromatique, il se produit une interaction matière-rayonnement. Cette irradiation donne naissance à plusieurs rayonnements diffusés qui nous renseignent sur la matière irradiée. Parmi eux, l'effet Raman qui est un processus de diffusion inélastique ; ce phénomène provient de l'interaction entre l'onde incidente et les vibrations du réseau dues à l'agitation thermique qu'on appelle phonons. L'interaction entre ces deux entités donne naissance à trois types de photons diffusés: La diffusion Rayleigh dont l'énergie de l'onde diffusée est égale à l'énergie de l'onde incidente, diffusion Raman en mode Stokes où l'énergie de l'onde diffusée est inférieure à celle de l'onde incidente et diffusion Raman en mode anti-Stokes, dans ce cas l'onde émise est d'énergie supérieure à l'onde incidente.

1-2. Résultats de mesure

Dans ce contexte, nous avons beaucoup travaillé sur l'optimisation des mesures que se soit le choix de l'appareillage ou les conditions de manipulation (puissance, laser, temps d'acquisition, nature d'échantillon (poudre ou cristal)).

De nombreuses études expérimentales ont été menées dans le but d'identifier tous les pics correspondant aux modes Raman. Pourtant, des mesures préliminaires faites sur le Raman visible dispersif de type « Jobin-Yvon T64000 », contenant un détecteur CCD refroidie par l'azote liquide, nécessite de long temps de comptage pas toujours compatibles avec la nécessité de réaliser un grand nombre de mesures. Nous avons donc utilisé le montage du Raman visible dédié à la cartographie « Renishaw InVia réflex) où la détection est optimisée pour de courts temps de comptage (quelques secondes). Toutes les mesures d'analyse par

spectroscopie Raman sont faites avec une excitation dans le vert (laser de 514,5 nm), de puissance 0,15 mW et un temps d'acquisition de 30 secondes.

Les mesures sont réalisées sur les solutions solides (quadratique et orthorhombique).

D'après la littérature les principaux pics Raman des deux composés limites de la série $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) et $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ (CZSiS) sont données dans le tableau IV-3, avec d'autres pics supplémentaires qui peuvent être probablement attribué à des impuretés mineurs (Cu_2S , Sn_2S_3 , ZnS) [14].

Tableau IV-3 : Position des principaux pics Raman de CZTS et CZSiS

	Position des pics (cm^{-1})	Références
CZTS	97, 150, 255, 263, 272, 288, 314, 332, 336-338, 352, 373, 471, 580, 610, 669	[15-17]
CZSiS	194, 245, 275, 287, 291, 319, 333, 343, 393, 498	[18,19]

1-2-a. Solution solide quadratique

Les chimistes essayent d'établir une corrélation entre la structure (composition, désordre) des matériaux et les spectres obtenus. Récemment, Caballero et al [20] proposent que le désordre structural, dû à des écarts à la stoechiométrie (ce n'est pas notre cas) ou au désordre cuivre/zinc, qui augmente la largeur des pics et à l'origine d'un pic caractéristique vers 332 cm^{-1} . Le premier objectif est de vérifier l'hypothèse selon laquelle le pic à 332 cm^{-1} serait caractéristique de la structure k sterite désordonnée, et le pic à 338 cm^{-1} de la structure k sterite ordonnée.

La figure IV-7 présente les spectres Raman de l'échantillon Si00   différents mode de refroidissement : Si00-21 refroidissement rapide (trempe dans la glace) et Si00-31 refroidissement lente (descente de 20°C/h) ; on observe un élargissement systématique de la majorité des pics (en particulier les pics   $132, 287, 336, 355, 410$ et 671 cm^{-1}) ainsi leurs décalages des positions de pics vers la gauche et l'apparition d'un nouveau pic vers 208 cm^{-1} . L'hypothèse proposée par Caballero et al sur le désordre dans le plan cuivre-zinc, ce dernier est bien ce qu'on a d'après la figure IV-7 dont l'échantillon Si00-21 (refroidissement très rapide) est de structure k sterite désordonnée ($I-42m$) alors que l'échantillon Si00-31 (refroidissement très lent)   une structure faiblement désordonnée. Cependant, le pic à 336 (338) cm^{-1} reste très clairement le pic principal et l'intensité du pic à 332 cm^{-1} ne semble pas évoluer

significativement. Ces résultats permettent de rejeter l'hypothèse selon laquelle le pic à 332 cm^{-1} serait caractéristique de la structure k sterite désordonnée puisque son intensité ne varie pas significativement et elle disparaît dans l'échantillon refroidi rapidement.

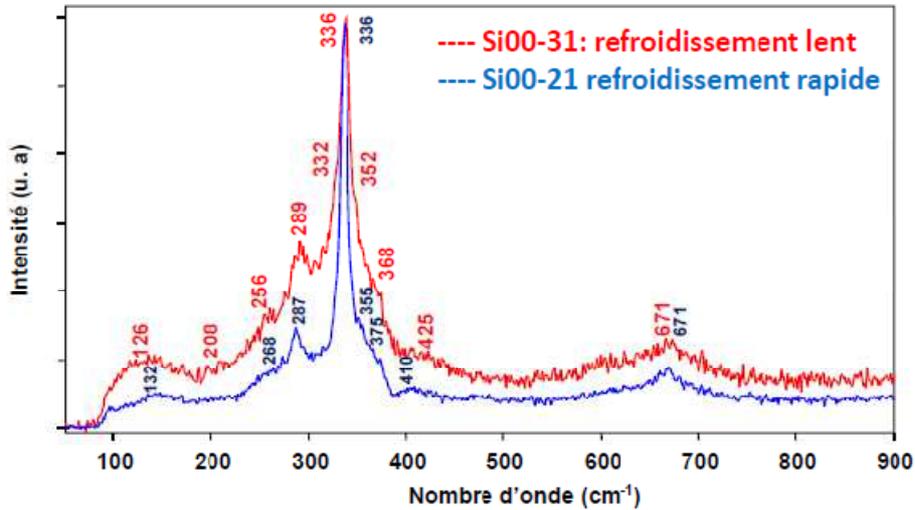


Figure IV-7 : Spectres Raman des composés Si00-21(refroidissement rapide) et Si00-31 (refroidissement lent)

L'expérience montre que lorsqu'on ajoute de silicium à la structure, les positions des pics se décalent vers les grandes valeurs du nombre d'onde ; par exemple le pic le plus intense évolue de 337 cm^{-1} pour Si00 à 343 cm^{-1} pour Si50, de même pour d'autres pics il y a un net décalage de position des pics (voir figure IV-8).

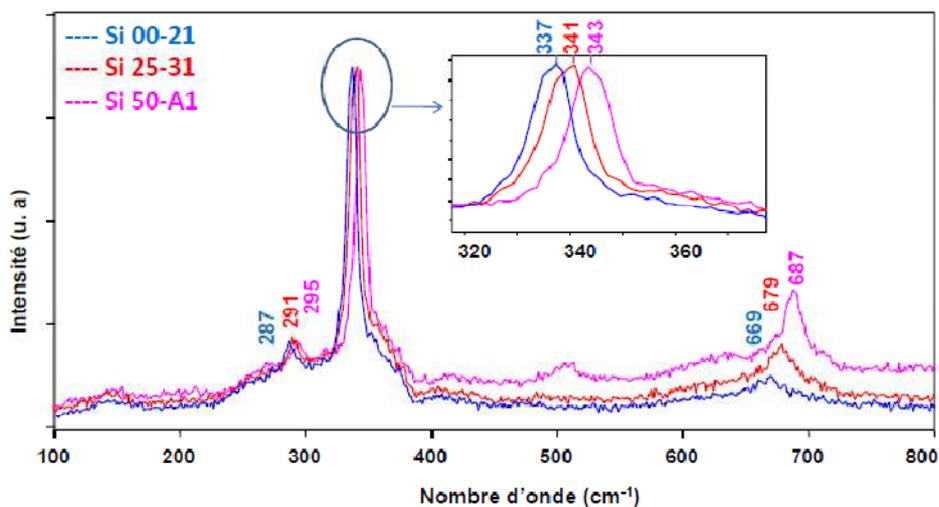


Figure IV-8 : Spectres Raman des composés à différents taux de silicium

Afin de suivre quantitativement l'effet de l'insertion du silicium sur les positions et l'intensité des pics. La décomposition des spectres Raman par le logiciel "LabSpec5" de l'ensemble des échantillons étudiés montrent l'évolution des positions des pics.

Les figures IV-9 et IV-10 représentent les spectres Raman des échantillons Si00-21 et Si50-A1 respectivement, montrent :

- Un déplacement de la majorité des pics : 255, 286, **337**, 352, 373, 410, 610 et 669 cm^{-1} de l'échantillon Si00-21 et évoluent, après remplacement de la moitié de l'étain par le silicium (50% Sn et 50% Si), vers 271, 294, **343**, 358, 370, 415, 623 et 687 cm^{-1} (Si50-A1).
- Certains pics restent dans les mêmes positions (147 et 314 cm^{-1}) et l'ajout de silicium n'a aucun effet sur les positions de pics.
- D'autres pics n'existent que dans l'échantillon Si00-21 (471 et 581 cm^{-1}) seulement, de même pour l'échantillon Si50-A1 (327 et 510 cm^{-1}).

La décomposition des autres échantillons de la solution solide quadratique est donnée dans l'annexe IV-1.

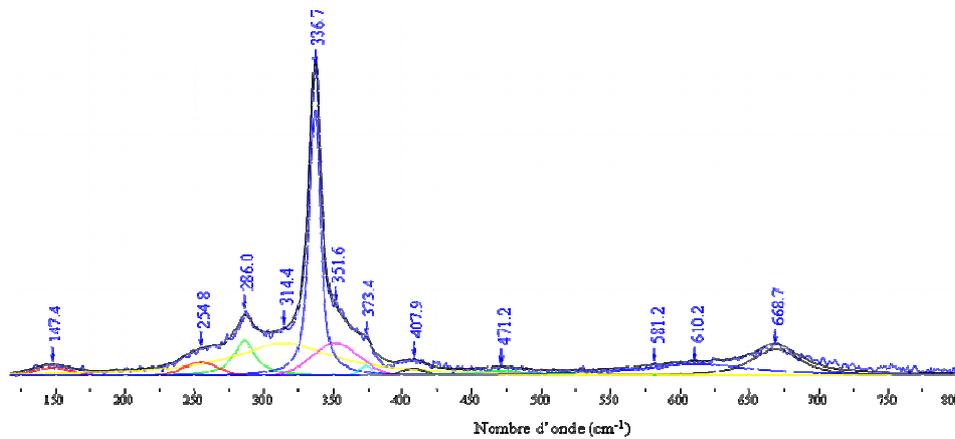


Figure IV-9: Décomposition de spectre Raman de l'échantillon Si00-21

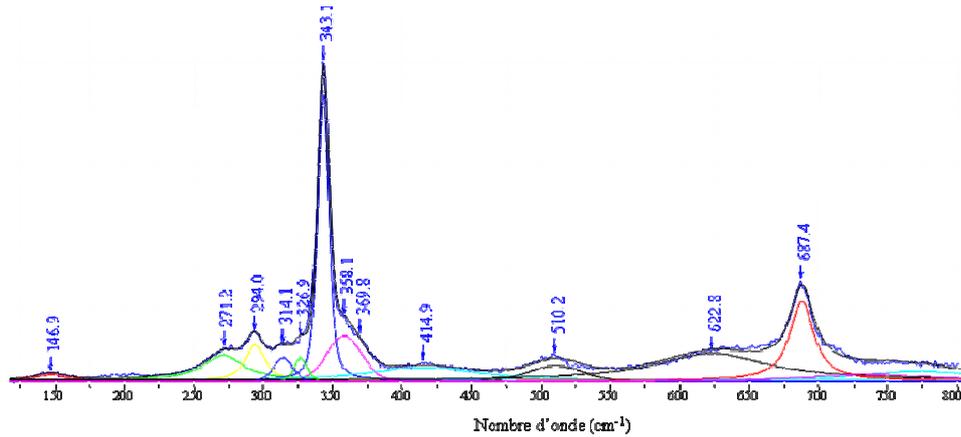


Figure IV-10: Décomposition de spectre Raman de l'échantillon Si50-A1

Pour être sûr du déplacement de la position de pics en fonction de l'ajout de Si dans la structure de la solution solide quadratique, chaque échantillon a subi plusieurs essais de mesure à différents régions. Comme le montre la figure IV-11, nous avons essayé de moyenner les résultats de plusieurs mesures de la position du pic le plus intense (337 cm^{-1} pour Si00). La figure montre une évolution régulière de la position du pic le plus intense en fonction de la composition x .

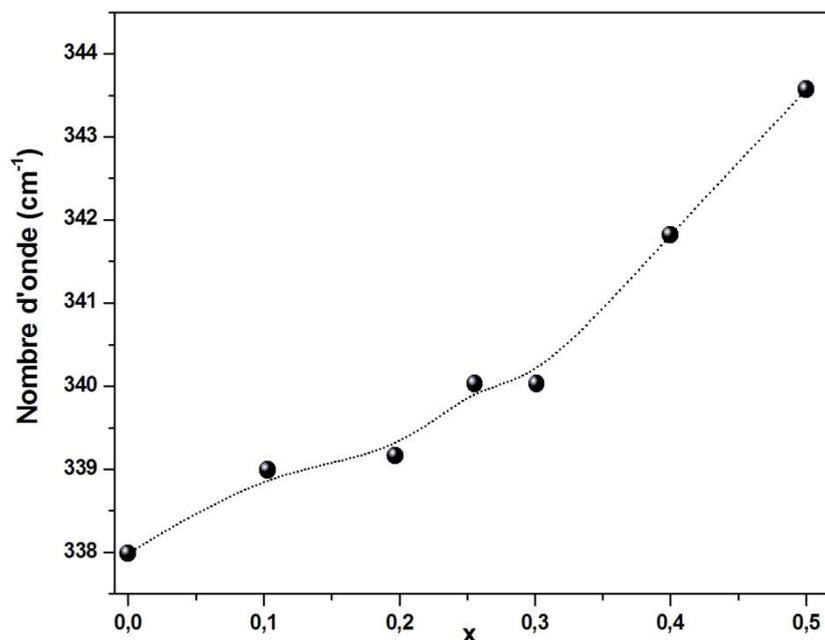


Figure IV-11 : Évolution de la position du pic intense en fonction de x

1-2-b. Solution solide orthorhombique

Deux échantillons ont été préparés dans le domaine de la solution solide orthorhombique $x=0,8$ et $x=1$ où ($x=Si/(Si+Sn)$). Les décompositions des spectres de ces deux échantillons (Si80-11 et Si100-21) sont représentées dans les figures IV-12 et IV-13, respectivement.

La variation de composition entre les deux échantillons (20%) de la solution solide orthorhombique entraîne une grande différence de positions et d'intensités des pics. Dans l'échantillon contenant de l'étain (Si80) le pic le plus intense est vers 350 cm^{-1} alors que le pic le plus intense de l'échantillon Si100 (ne contenant pas d'étain) apparaît vers 393 cm^{-1} . Toutefois, des nouveaux pics apparaissent dans l'échantillon Si100 par comparaison de celui Si80 : 194, 243 et 393 cm^{-1} et d'autres pics n'apparaissent pas que dans l'échantillon contenant l'étain : 831, 429, 528 et 700 cm^{-1} (voir figure IV-14). La totalité des pics de l'échantillon Si100-21 sont similaires que celui trouvé dans la littérature [21].

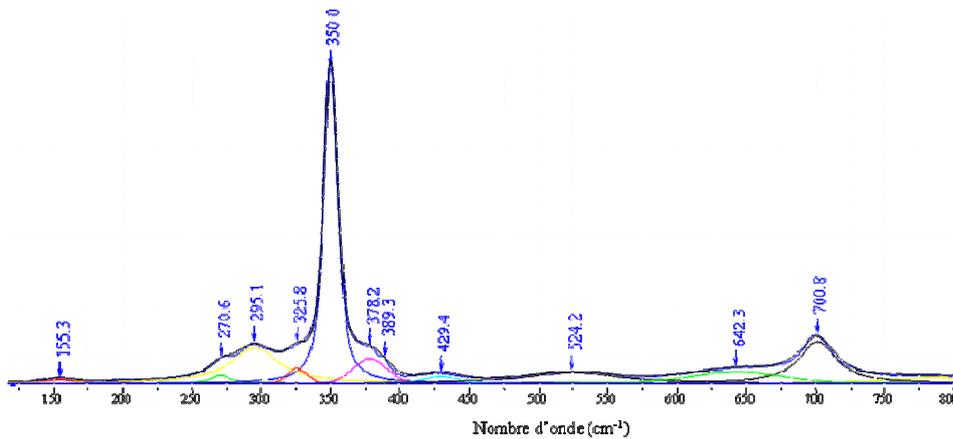


Figure IV-12: Décomposition de spectre Raman de l'échantillon Si80-11

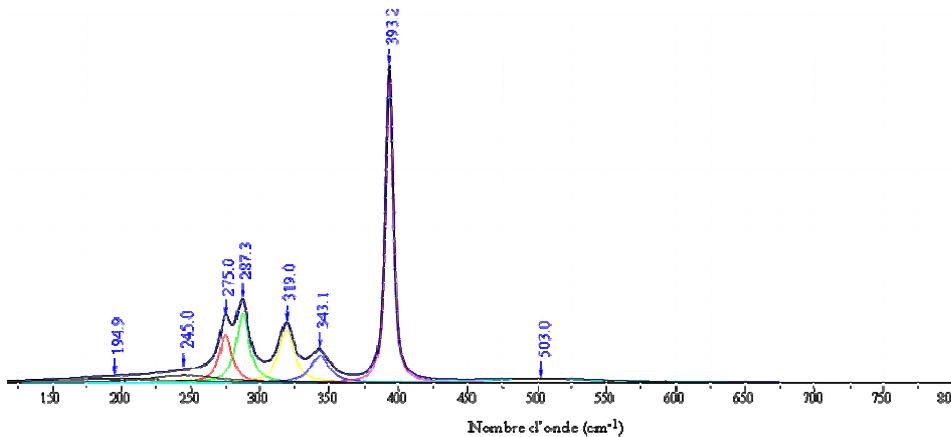


Figure IV-13: Décomposition de spectre Raman de l'échantillon Si100-21

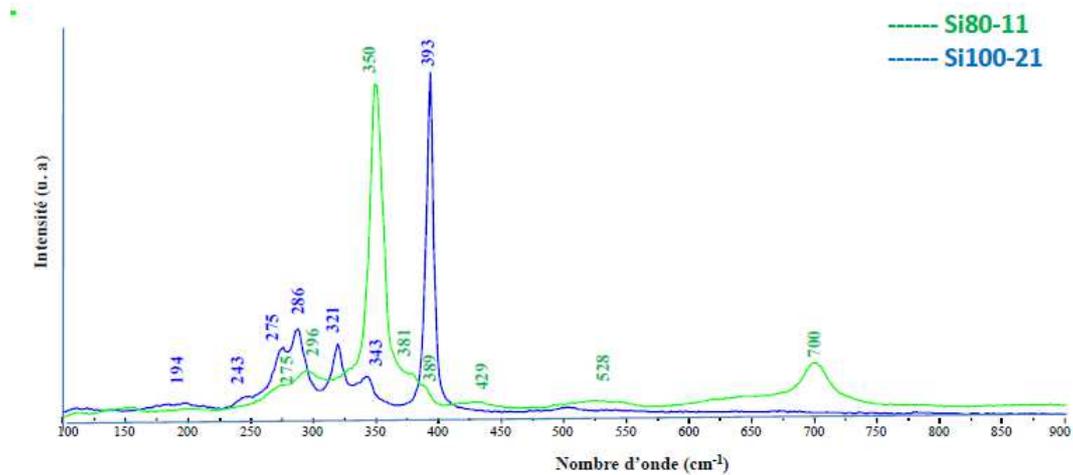


Figure IV-14 : Superposition des deux spectres Raman (Si80-11 et Si100-21) de la solution solide orthorhombique

2. La résonance magnétique nucléaire (RMN)

2-1. Généralités sur la RMN

La RMN est une technique qui met en évidence des transitions entre les états de spins nucléaires. Un noyau est observable par RMN s'il présente des propriétés magnétiques caractérisées par l'existence d'un spin I non nul c'est-à-dire les noyaux pour lesquels le nombre de masse (A) et le numéro atomique (Z) ne sont pas pairs simultanément. Elle repose sur le comportement du moment magnétique de certains noyaux atomiques sous l'influence de champs magnétiques externes, constants ou alternatifs, et de champs locaux induits par les noyaux environnants et la distribution de charges électroniques autour du noyau considéré [22]. Dans notre cas, nous avons sondé les noyaux ^{65}Cu , ^{119}Sn et ^{29}Si de spin respectivement $3/2$, $1/2$ et $1/2$. Dans un matériau diamagnétique, les spins sont soumis à l'interaction de déplacement chimique, au couplage dipolaire, au couplage J et à l'interaction quadripolaire (pour les noyaux de spin supérieur à $1/2$).

2-2. Les différentes interactions

2-2-a. Le déplacement chimique

La valeur du déplacement chimique traduit l'effet de l'environnement électronique autour du noyau (liaison chimique). Le déplacement chimique est le paramètre le plus informatif car il

renseigne sur l'environnement immédiat des noyaux (la géométrie, la coordinence et la nature des voisins).

Ce terme d'interaction est dû à l'effet d'écran induit par les électrons environnants sur le champ magnétique appliqué. Ces électrons créent un champ électrique local très faible qui s'oppose au champ \vec{B}_0 extérieur, de telle manière que le champ effectif subi par le noyau vaut :

$$B_{\text{eff}} = (1 - \sigma) B_0 \quad (\text{IV-1})$$

σ est composée de deux termes : un terme constant responsable de la position de la raie (le déplacement chimique isotrope), et un terme angulaire responsable de l'élargissement de la raie (faisant intervenir l'anisotropie de déplacement chimique et le facteur d'asymétrie).

En général le déplacement chimique est repéré par rapport à un composé de référence dont le déplacement chimique est noté σ_{ref} . Le déplacement chimique δ relatif à σ_{ref} est alors défini par la relation suivante :

$$\delta_{\text{ppm}} = (\sigma_{\text{ref}} - \sigma) 10^6 \quad (\text{IV-2})$$

2-2-b. L'interaction dipolaire

Pour les noyaux de spin 1/2 (le cas de : ^{119}Sn , ^{29}Si), cette interaction est la plus importante, pouvant atteindre plusieurs kHz dans certains cas, et est l'une des causes majeures de l'élargissement des raies de résonance en RMN du solide. Elle est due au couplage magnétique entre les spins nucléaires, qu'il soit homo-nucléaire, comme l'interaction proton-proton, ou hétéro-nucléaire.

Ces moments magnétiques induisent un champ magnétique local qui s'ajoute au champ magnétique extérieur \vec{B}_0 .

2-2-c. L'interaction quadripolaire

Elle n'intervient que dans le cas de noyaux possédant un moment I strictement supérieur à 1/2 (le cas de : ^{65}Cu (3/2), ^{67}Zn (5/2)). Cette interaction se produit entre le moment quadripolaire électrique du noyau, résultant de la distribution non sphérique des charges électriques au sein du noyau, et le gradient de champ électrique q créé par la distribution des charges se trouvant autour du site occupé par le noyau. L'interaction quadripolaire résultante est caractérisée par la constante de couplage quadripolaire C_q .

Les paramètres d'interaction quadripolaire (l'intensité du couplage, le paramètre d'asymétrie η_Q) renseignent sur la distribution des charges autour du noyau, c'est-à-dire sur sa coordinence et sa symétrie. L'élargissement quadripolaire peut être considérable (de l'ordre du MHz). Si le

noyau occupe un site dont l'environnement a une symétrie sphérique, le couplage quadripolaire subi par le noyau est faible. En revanche, un site dont l'environnement est plus distordu produit un gradient de champ électrique plus important et donc un couplage quadripolaire plus fort.

2-3. Résultats et discussion

2-3-a. La rotation à l'angle magique

La rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) permet de moyennner mécaniquement l'interaction dipolaire, l'anisotropie de déplacement chimique, ainsi que l'interaction quadripolaire électrique au premier ordre, par une rotation rapide de l'échantillon selon un axe faisant avec le champ magnétique B_0 un angle de $54,7^\circ$. Cette méthode permet d'affiner les raies de résonance et améliorer la résolution. La rotation de l'angle magique fut la première avancée pour améliorer la résolution des spectres RMN du solide [23,24].

2-3-b. Introduire les mesures

Tous les spectres ^{119}Sn et ^{29}Si présentés dans cette thèse ont été acquis sous rotation à l'angle magique à 10 kHz de l'échantillon. Les spectres ^{65}Cu ont été acquis avec un spectromètre 300 MHz (correspondant à un champ de 7.05 T) en mode statique.

La difficulté d'obtenir des mesures de composition fiables et précises sur des échantillons déposés en couches minces empêche de déterminer si les composés stœchiométriques (en présence ou non des phases secondaires), l'impact de désordre et/ou la substitution d'une partie de l'étain par le silicium qui permettent de bonnes performances photovoltaïques. Dans tout ces cas, on attend des modifications de l'environnement local des atomes.

2-3-c. Résultats

2-3-c-1. RMN de ^{119}Sn

L'isotope 119 de l'étain a un spin de 1/2. La position des raies sur son spectre RMN en conditions MAS est principalement la conséquence des liaisons chimiques des atomes d'étain avec leurs voisins, les atomes situés au-delà de la première sphère de coordination ont un impact observable sur l'interaction de déplacement chimique.

Dans la structure kèsterite ordonnée de CZTS les atomes d'étain occupent tous le même site cristallographique et ont tous strictement le même environnement (4 atomes de soufre ayant

comme environnement : Cu (2a), Sn (2b), Cu (2c), Zn (2d)). Ils doivent donc tous produire un signal RMN au même déplacement chimique qui doit être constitué d'une unique raie fine et symétrique vers -122 ppm. L'objectif de cette thèse est de suivre l'effet de silicium dans le site de l'étain. Sur la figure IV-15, on montre les déplacements chimiques de spectres RMN de ^{119}Sn à différents proportions de silicium.

BN: les échantillons F3 (refroidi lentement) et F6 (refroidi rapidement) sont préparés par le thésard L. Choubac (IMN), ces composés sont utilisés, dans ce mémoire, à titre de comparaison compte-tenu du prix des expériences de RMN, il est logique de ne pas refaire la mesure sur l'échantillon Si00.

L'insertion de silicium a plusieurs incidences :

- La première c'est que la valeur de déplacement chimique évolue progressivement avec l'ajout de silicium.
- La seconde, à partir de $x=0,1$ ($x=\text{Si}/\text{Si}+\text{Sn}$) les raies s'élargissent de manière remarquable, il s'agit probablement de l'effet de l'insertion de silicium dans la structure.

Les spectres RMN de ^{119}Sn montre la présence de désordre Sn/Si en fonction de silicium dans la structure, ce désordre est à l'origine de la différence des rayons atomiques entre l'étain et le silicium trouvant dans le même site cristallographique, et le désordre y est encore plus important dans l'échantillon à structure orthorhombique. L'environnement de l'étain varie certainement avec l'insertion de silicium.

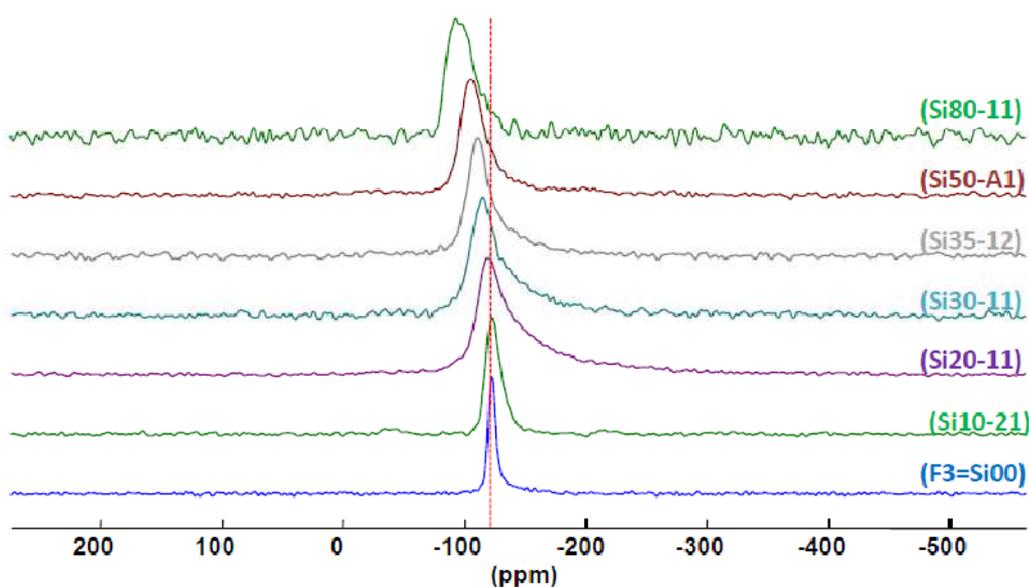


Figure IV-15 : Spectres RMN de ^{119}Sn à différentes compositions

2-3-c-2. RMN de ^{65}Cu

L'isotope 65 de cuivre a un spin 3/2. Il est à noter que l'interaction quadripolaire est sensible à la géométrie de site qui est décrite par deux paramètres : la constante de couplage quadripolaire (C_Q), et le paramètre d'asymétrie η_Q , qui expriment l'anisotropie du gradient de champ électrique (paragraphe 2-2-c). Dans la structure kesterite CZTS, tous les atomes de cuivre et de zinc occupent des sites tétraédriques formés par quatre atomes de soufre. Plus ces tétraèdres sont distordus plus la valeur de C_Q est élevée.

Toutefois, les atomes de cuivre sont répartis en quantité égale sur deux sites (Cu_2a et Cu_2c) distincts, ce qui explique la présence de deux raies sur le spectre RMN de ^{65}Cu . D'après une étude menée par Choubrac et al. [25], le désordre Cu/Zn est plus important dans un échantillon refroidi rapidement (F6) qu'un échantillon refroidi lentement (F3) c'est-à-dire les spectres RMN du cuivre sont plus élargis et déformés (F6). Néanmoins, l'insertion de silicium apporte un autre type de désordre structural (Sn/Si).

Sur la figure IV-16, on représente les spectres RMN du ^{65}Cu de la solution solide quadratique ($0 \leq x \leq 0,5$), on retrouve les deux sites de cuivre (Cu_2a et Cu_2c) dans les échantillons Si00 (F6), Si10-21 et Si20-11 et à partir de $x=0,3$ ($x=\text{Si}/\text{Si}+\text{Sn}$) il semble que l'insertion de silicium modifie l'environnement du cuivre et fait élargir les raies, ce qui explique la présence d'une distribution de déplacements chimiques et de gradient de champs électriques. On conclut que le désordre Sn/Si est largement supérieur à celui apporté par Cu/Zn.

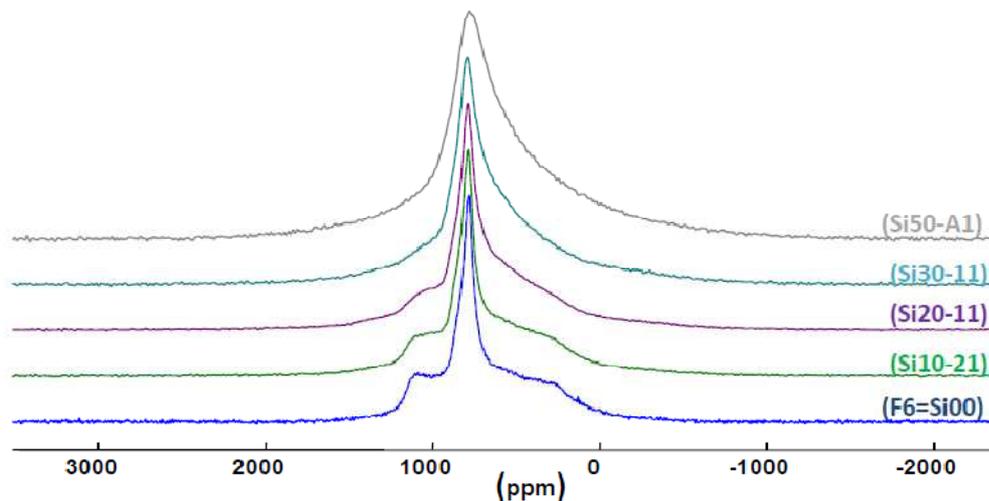


Figure IV-16 : Spectres RMN de ^{65}Cu à différentes compositions de la solution solide quadratique

Pourtant, pour les échantillons de la solution solide orthorhombique, on trouve pour l'échantillon Si80 un seul pic très large. Pour l'échantillon Si100 on trouve deux pics de différents formes et intensités qui peuvent être dû soit à des impuretés, soit à l'environnement autour des atomes de cuivre (voir figure IV-18).

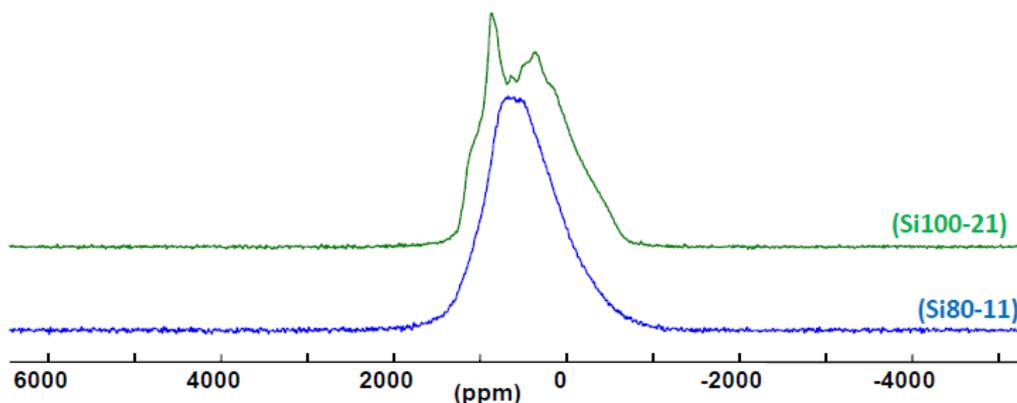


Figure IV-17 : Spectres RMN de ^{65}Cu à différentes compositions de la solution solide orthorhombique

2-3-c-3. RMN de ^{29}Si

L'isotope 29 de silicium a un spin 1/2. La position des raies sur son spectre RMN en conditions MAS de l'échantillon stœchiométrique $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$ présentant un seul site son déplacement chimique vers -4,4 ppm. Pour un échantillon contenant 80% de silicium (Si80), le spectre est plus large qu'est probablement une distribution des isotopes du au désordre structural Sn/Si.

Dans la solution solide quadratique, le spectre RMN de ^{29}Si se présente sous forme de deux raies où la raie à droite est toujours plus fine. Cependant, les intensités ne sont pas régulières: on trouve que pour l'échantillon Si25-31, la raie à gauche est plus intense alors que pour les autres échantillons (Si35-11 et Si50-A1) la raie droite est plus intense, il semble être deux sites de silicium très proche (Si-S₄) (voir figure IV-17).

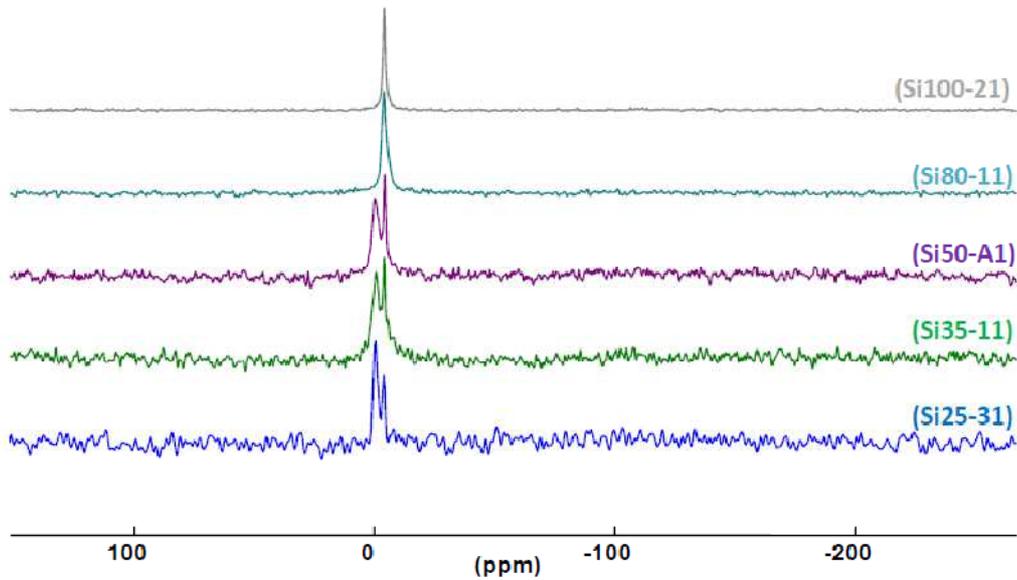


Figure IV-18 : Spectres RMN de ^{29}Si à différentes compositions de silicium refroidis rapidement.

III. Conclusions

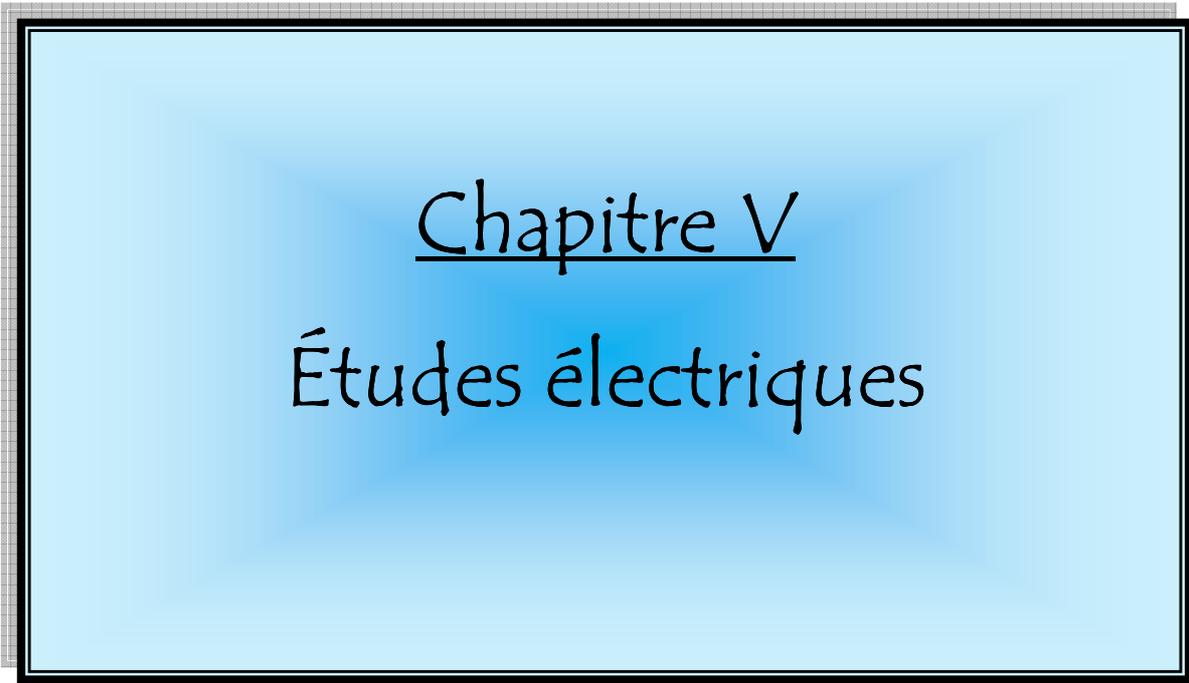
L'absorption optique par réflectance diffuse montre que la valeur de l'énergie de gap évolue en ajoutant le silicium: si la composition varie entre 0 et 0,5, l'énergie de gap varie entre 1,31 et 1,73 eV. Entre 0,5 et 0,8, on observe deux énergies du gap différentes. Au-delà de la composition $x=0.8$, l'énergie du gap varie entre 2,1 et 2,6 eV.

L'étude par diffusion Raman montre le déplacement des positions de pics vers les grands nombre d'onde en fonction du teneur en silicium. La spectroscopie RMN montre la présence de désordre Sn/Si en ajoutant le silicium dans la structure.

Références bibliographiques

- [1] Kumar, M., Persson, C., International journal of Theoretical & Applied Sciences, 5, (2013) 1-8
- [2] Kask, E., Grossberg, M., Josepson, R., Salu, P., Timmo, K., Krustok, J., Materials Science in Semiconductor Processing, 16, (2013) 992-996
- [3] Kahraman, S., Cetinkaya, S., Cetinkara, H., A., Guder, H., A., Materials Research Bulletin, 50, (2014) 165-171
- [4] Fernandes, P., Salomé, P., Cunha, A. Da, Journal of Alloys and compounds, 509, (2011) 7600-7606
- [5] Moriya, K., Tanaka, K., Uchiki, H., Japanese Journal of Applied Physics, 46, (2007) 5780-5781
- [6] Levcenco, S., Dumcenco, D., Huang, Y., S., Tiong, K., K., Du, C., H., Optical Materials, 34, (2011) 183-188
- [7] Guc, M., Levcenko, S., Dermenji, L., Gurieva, G., Schorr, S., Syrbu, N., N., Arushanov, E., Journal of Alloys and compounds, 587, (2014) 393-397
- [8] Schafer, W., Nitsche, R., Materials Research Bulletin, 9, (1974) 645-654
- [9] Matsushita, H., Maeda, T., Katsui, A., Takizawa, T., Journal Crystal Growth, 208, (2000) 416-422
- [10] Levcenco, S., Dumcenco, D., Huang, Y. S., Arushanov, E., Tezlevan, V., Tiong, K. K., Du, C. H., Journal of Alloys and Compounds, 509, (2011) 4924-4028
- [11] Levcenco, S., Dumcenco, D., Huang, Y. S., Arushanov, E., Tezlevan, V., Journal of Applied Physics, 108, (2010) 073508-5
- [12] Khare, A., Himmetoglu, B., Cococcioni, M., Aydil, E. S., Journal of Applied Physics, 111, (2012) 123704
- [13] Gurel, T., Sevik, C., Cagin, T., physical review B, 84, (2011) 205201
- [14] Wang, K., Shin, B., Reuter, K. B., Todorov, T., Mitzi, D. B., Guha, S., Applied Physics Letters, 98, (2011) 051912-3
- [15] Dimitrievska, M., Fairbrother, A., Fontané, X., Jawhari, T., Izquierdo-Roca, V., Saucedo, E., Pérez-Rodríguez, A., Applied Physics Letters, 104, (2014) 021901-5
- [16] Lin, X., Kavalakkatt, J., Kornhuber, K., Levcenko, S., Lux-Steiner, M., C., Ennaoui, A., Thin Solid Films, 535, (2013) 10-13
- [17] Wang, K., Gunawan. O., Todorov, T., Shin, B., Chey, S. J., Bojarczuk, N. A., Mitzi, D., Guha, S., Applied Physics Letters, 97, (2010) 143508-3

- [18] Levcenco, S., Dumcenco, D. O., Wang, Y., P., Wu, J. D., Huang, Y., S., Arushanov, E., Tezlevan, V., Tiong, K. K., *Optical Materials*, 34, (2012) 1072-1076
- [19] Guc, M., Izquierdo-Roca, V., Rodriguez, A., P., Gurieva, G., Levcenko, S., Schorr, S., Arushanov, E., *Physica Status Solidi c*, 10, (2013) 1075-1078
- [20] Caballero, R., Garcia-Llamas, E., Merino, J. M., León, M., Babichuk, I.; Dzhagan, V., Strelchuk, V., Valakh, M., *Acta Materialia*, 65, (2014) 412-417
- [21] Guc, M., Levcenko, S., Izquierdo-Roca, V., Fontane, X., Valakh, M., Ya., Arushanov, E., Pérez-Rodríguez, A., *Journal of Applied Physics*, 114, (2013) 173507-9
- [22] Gunther, H., *la spectroscopie de RMN*, Edition Masson, Paris (1993).
- [23] Andrew, E. R., Bradbury, A., Eades, R.G., *Nature*, 182, (1958) 1659
- [24] Andrew, E. R., Bradbury, A., Eades, R.G., *Nature*, 183, (1959) 1802-1803
- [25] Choubrac, L., Paris, M., Lafond, A., Guillot-Deudon, C., Rocquefelte, X., Jobic, S., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, (2013) 10722-10725



Chapitre V
Études électriques

I. Introduction

Dans ce chapitre nous nous intéresserons à l'étude des propriétés électriques de certains composés de la solution solide quadratique $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x)\text{S}_4$, de compositions : $x=0$; $x=0,1$; $x=0,4$ et $0,5$ qui seront notées **A0**, **A01**, **A04** et **A05**, respectivement.

Dans un premier temps on essaiera de déterminer un circuit électrique équivalent qui décrit le comportement de chaque composé puis la modélisation de la variation de la conductivité en fonction de la fréquence sera prévue afin de déterminer le mécanisme de conduction au sein de chaque matériau.

II. Conditions expérimentales

Les échantillons synthétisés sous forme de poudres sont broyés finement puis pastillés à l'aide d'une presse hydraulique pour obtenir des pastilles de diamètre 8 mm et des épaisseurs 1,2; 0,96; 0,85 et 1,45 mm, respectivement pour **A0**, **A01**, **A04** et **A05**. On applique de la laque d'argent sur les deux faces de chaque pastille afin d'avoir deux fines couches qui assurent un bon contact électrique avec les deux électrodes de la cellule de mesure. Les mesures d'impédance complexe ont été réalisées sous vide, à basse température (80 – 300K), à l'aide d'un analyseur d'impédance HP-4192A piloté par un micro ordinateur.

Les composés **A0**, **A01** et **A04** ont été analysés dans le domaine de fréquence 40 Hz – 6 MHz, alors que le composé **A05** a été mesuré entre 40 Hz et 8 MHz.

Avant d'effectuer les mesures, chaque pastille a été frittée dans un tube en silice, sous vide, dans un four pendant 48h à 750°C.

III. Étude des propriétés électriques du composé A0

1. Circuit équivalent

La figure V-1 montre quelques diagrammes d'impédance complexe $Z''=f(Z')$. A partir de ces courbes, on remarque que les points expérimentaux se localisent sur des arcs de cercles décalés de l'origine et ayant des centres au dessous de l'axe des réels.

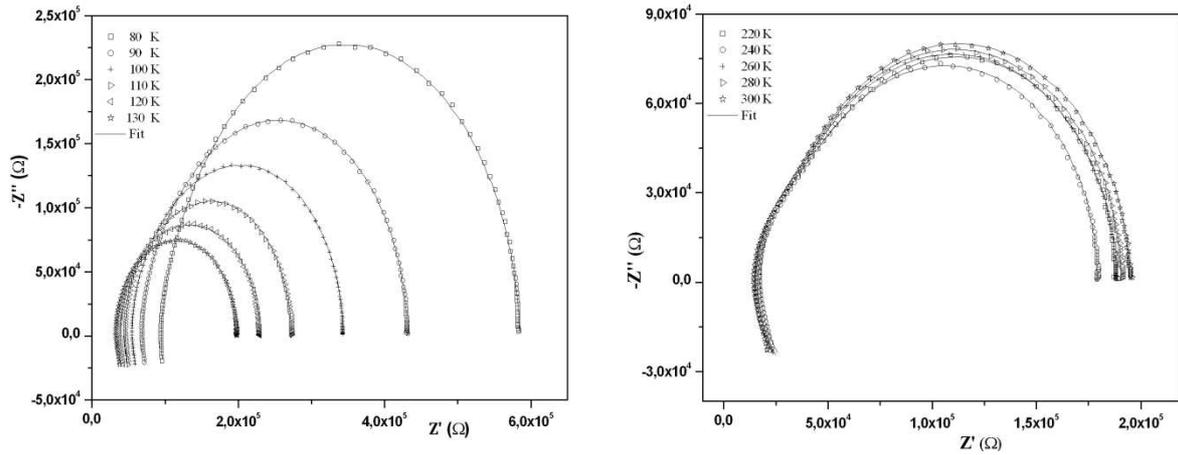


Figure V-1 : Spectres d'impédance complexe du composé A0 à quelques températures

L'évolution des courbes $Z''=f(Z')$ avec la température montre le comportement thermique de la résistance du matériau. Pour expliquer le comportement électrique du composé **A0**, nous proposons de choisir le circuit équivalent présenté sur la figure V-2. Il est formé de trois cellules montées en série; constituée par la combinaison parallèle des éléments suivants : $R2||L1$, $R3||C1$ et $R4||CPE1$, l'ensemble est monté en série avec une résistance $R1$. Ce type de combinaison est souvent observé [1-3], (CPE ou Q c'est la même notation).

➤ La résistance $R1$ explique le décalage du diagramme d'impédance complexe par rapport à l'origine.

➤ La cellule $R2||L1$, observée à haute fréquence, est relative à l'effet inductif créé par les fils conducteurs.

➤ Les cellules $R3||C1$ et $R4||CPE1$ sont relatives à la réponse des grains et des joints de grains. $R3$ et $R4$ sont les résistances de polarisation du composé **A0**. $C1$ et $CPE1$ sont les capacités du grain et de joint de grain, respectivement, leurs valeurs sont de l'ordre de 10^{-10} F [4,5], ($C1$: capacité idéale et $CPE1$: élément de la phase constante ou capacité fractale (voir annexe V-1)). A noter que la capacité fractale (CPE) d'impédance $Z_{CPE} = 1/(Q(j\omega)^\alpha)$, relative aux réponses du grain et/ou joint de grains. Généralement, l'impédance Z_{CPE} est considérée comme une capacitance dispersive et l'exposant α détermine l'angle de phase β qui définit l'inclinaison par rapport l'axe des réels : $\beta = (1-\alpha)\pi/2$ avec $0 \leq \alpha \leq 1$. Si $\alpha = 1$, CPE est une capacité idéale, si $\alpha = 0$: CPE se comporte comme une résistance pure, alors que si $\alpha = -1$: CPE se comporte comme une inductance.

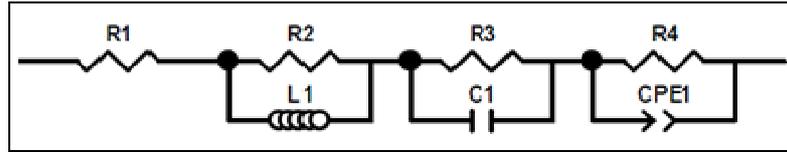


Figure V-2 : Circuit équivalent du composé A0

L'impédance totale du circuit équivalent proposé a pour expression : $Z=Z'+jZ''$; telque :

$$Z' = \frac{R_2(L\omega)^2}{R_2^2+(L\omega)^2} + \frac{R_3}{1+(R_3C\omega)^2} + \frac{R_4+R_4^2 Q \omega^\alpha \cos(\alpha \Pi/2)}{(1+ R_4 Q \omega^\alpha \cos \alpha (\Pi/2))^2+(R_4 Q \omega^\alpha \sin(\alpha \Pi/2))^2} \quad (\text{V-1})$$

$$Z'' = R_1 + \frac{R_2^2 L\omega}{R_2^2+(L\omega)^2} + \frac{R_3^2 C\omega}{1+(R_3C\omega)^2} + \frac{R_4^2 Q \omega^\alpha \sin(\alpha \Pi/2)}{(1+ R_4 Q \omega^\alpha \cos(\alpha \Pi/2))^2+(R_4 Q \omega^\alpha \sin(\alpha \Pi/2))^2} \quad (\text{V-2})$$

Où Z' et Z'' sont les parties réelle et imaginaire, respectivement, de l'impédance complexe.

2. Détermination des paramètres du circuit équivalent

Pour déterminer les paramètres du circuit équivalent correspondant au composé **A0**, nous avons effectué la modélisation des spectres Z' et Z'' en fonction de la fréquence.

La simulation des données expérimentales a été réalisée en utilisant la méthode des moindres carrées, qui consiste à minimiser l'écart entre les valeurs expérimentales et celles calculées, sur la base des équations (V-1) et (V-2). Les paramètres du circuit équivalent sont R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , L_1 , C_1 , Q_1 et α_1 . Les valeurs des paramètres de départ ont été choisies en utilisant le logiciel ZView version 2.8d, (plus de détails dans l'**annexe V-2**). Les figures V-3 et V-4 représentent, respectivement, les variations de Z' et Z'' en fonction de la fréquence à quelques températures. Les courbes en trait continus dessinent les valeurs de Z' et Z'' calculées à partir des équations (V-1) et (V-2), respectivement. La bonne conformité entre les spectres expérimentaux et les courbes calculées montre que le circuit équivalent proposé décrit bien le comportement électrique du composé **A0**.

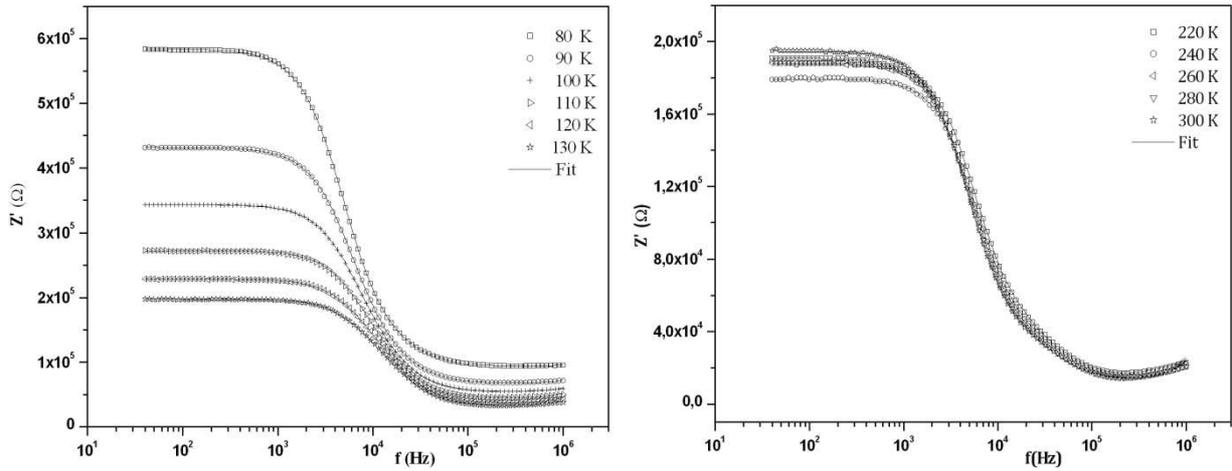


Figure V-3 : Variation de Z' en fonction de la fréquence à différentes températures

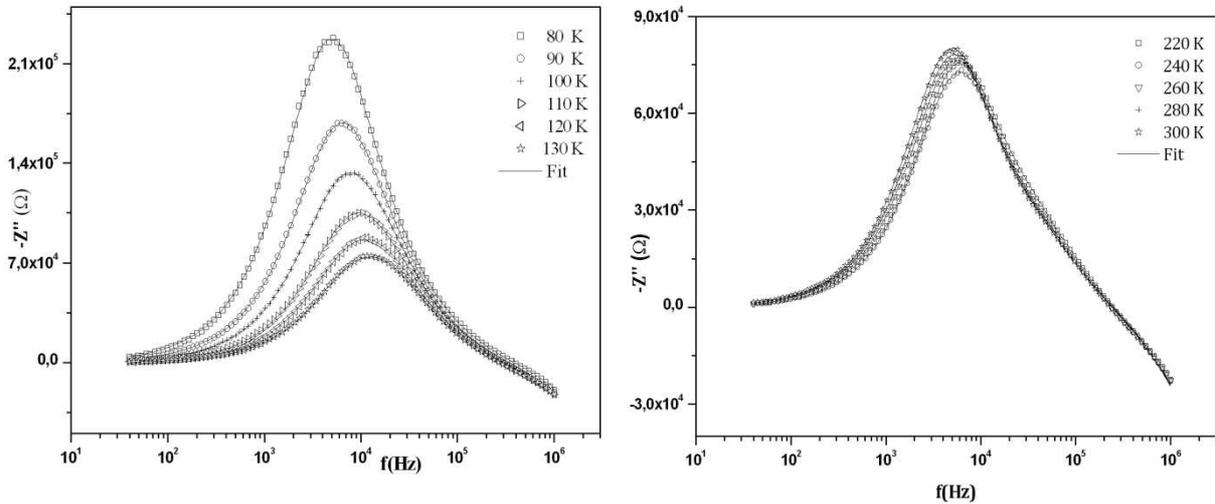


Figure V-4 : Variation de Z'' en fonction de la fréquence à différentes températures

La figure V-5 donne les variations de Z' et Z'' , en fonction de la fréquence à 100 K. Lorsque la fréquence augmente, $-Z''$ augmente alors que Z' diminue. Cette tendance continue jusqu'à une fréquence particulière ($\approx 10^4$ Hz), autour de laquelle Z'' atteint une valeur maximale. Au-delà de ce maximum, la fréquence continue à augmenter et, Z' et Z'' diminuent régulièrement, les deux courbes (Z' et Z'') ne se croisent pas à haute fréquence et un nouveau phénomène de relaxation apparaît entre 10^5 et 10^6 Hz.

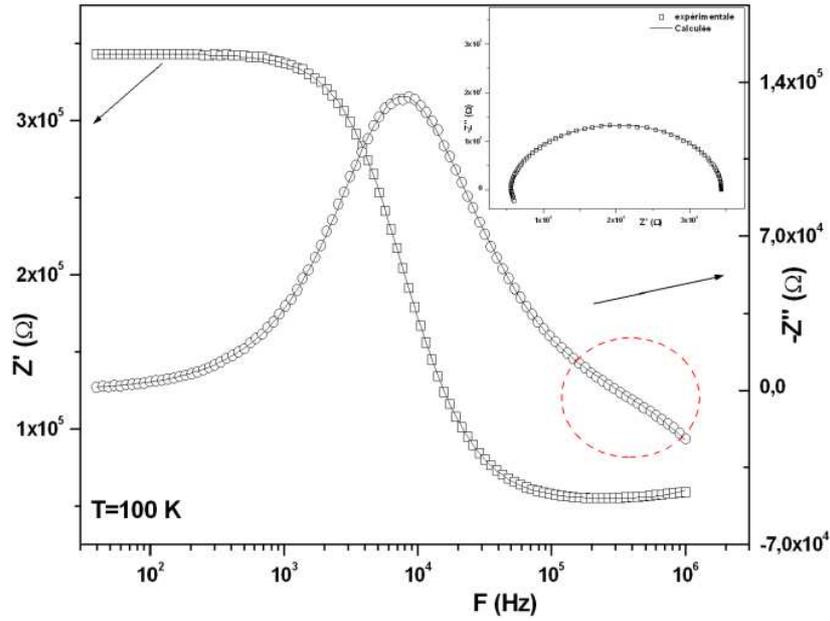


Figure V-5 : Dépendance en fréquence de Z' et Z'' à 100 K

Les valeurs des composantes du circuit équivalent obtenues à chaque température sont récapitulées dans le tableau V-1.

Tableau V-1 : Paramètres du circuit équivalent à quelques températures.

T(K)	R1($10^4 \Omega$)	R2($10^5 \Omega$)	L1(10^{-3} H)	R3($10^4 \Omega$)	C1(10^{-10} F)	R4($10^5 \Omega$)	Q1(10^{-10} F)	α
120	3,7	0,94	4,46	8,08	1,02	1,11	1,9	0,98
160	2,28	0,85	4,65	6,37	0,98	0,76	2,07	0,98
200	1,71	0,76	4,69	3,32	1,33	1,12	2,2	0,99
220	1,59	0,77	4,67	3,14	1,33	1,4	1,73	0,98
240	1,48	0,79	4,81	2,55	1,48	1,39	2,02	0,98
260	1,39	0,75	4,73	2,53	1,48	1,48	2,06	0,98
280	1,38	0,75	4,75	2,4	1,54	1,5	2,24	0,98
300	1,29	0,73	4,81	2,44	1,55	1,56	2,19	0,97

Les paramètres R1, R2 et L1 relatives aux effets des électrodes et du fils conducteurs montrent une évolution habituelle. La réponse des grains est caractérisée par une capacité de l'ordre de 10^{-10} F [6] et une résistance qui décroît lorsque la température augmente signalant la bonne conduction du matériau. La réponse des joints de grains est habituelle caractérisée par le paramètre $\alpha = 0,98$ indiquant un comportement capacitif du CPE.

3. La conductivité en régime alternatif (σ_{ac})

L'étude de la conductivité en fonction de la fréquence a fait l'objet de plusieurs travaux [7-9]. La partie réelle de la conductivité a été calculé à partir de l'impédance complexe ($Z=Z'+jZ''$) par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{\epsilon_0}{C_0} \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad (V-3)$$

$C_0 = \epsilon_0 \times s/e$ représente la capacité à vide de l'échantillon de surface s et d'épaisseur e .

La variation de la conductivité σ_{ac} en fonction de la fréquence dans la gamme de températures 80-300 K est rapportée sur la figure V-6.

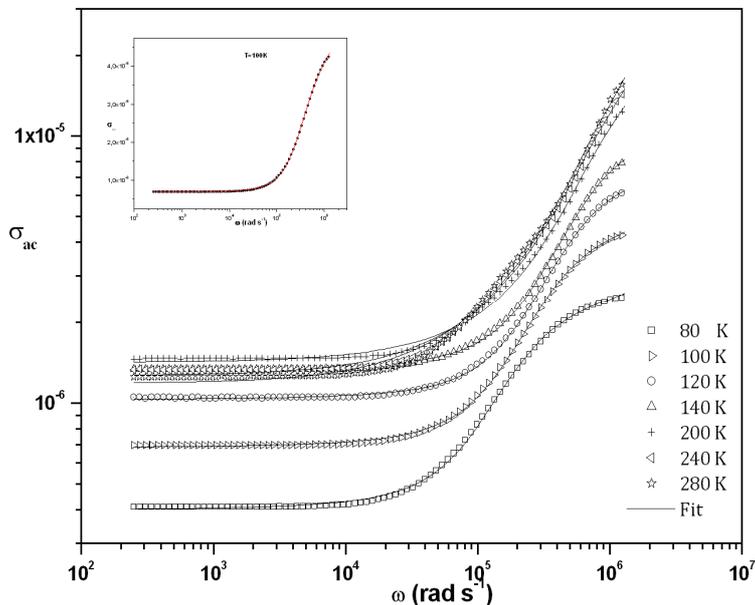


Figure V-6 : Variation de la conductivité en régime alternatif du composé A0 en fonction de la fréquence à différentes températures

Plusieurs théories ont été proposées à l'étude de la conductivité en courant alternatif, parmi lesquelles on trouve le modèle de saut d'un site à un autre [10]. Ces courbes montrent clairement que la conductivité électrique augmente avec la température. En effet, un changement de régime de conduction est observé à partir d'une certaine fréquence, appelée fréquence de saut $\omega_h \approx 10^4$ Hz (hopping). Pour les fréquences $\omega < \omega_h$, la conductivité est indépendante de la fréquence et se présente sous forme d'un plateau. Pour $\omega > \omega_h$, la conductivité est dépendante de la fréquence, la température augmente ainsi la fréquence de

saut ω_h se déplace vers les hautes fréquences. Pour vérifier cela, nous avons modélisé les données à l'aide de la loi de puissance [11].

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{\sigma_s}{1 + \tau^2 \omega^2} + \frac{\sigma_\infty \tau^2 \omega^2}{1 + \tau^2 \omega^2} + A\omega^s \quad (\text{V-4})$$

Où :

σ_s est la conductivité à basse fréquence, σ_∞ est une estimation de la conductivité à des fréquences élevées, $\omega=2\pi f$ est la fréquence angulaire, τ représente le temps de relaxation caractéristique, A est une constante dépendant de la température et s est l'exposant de la loi de puissance.

La modélisation des courbes expérimentales en utilisant l'équation (V-4) montre un bon accord entre les courbes théoriques et expérimentales du composé étudié (voir figure V-6).

La figure V-7 illustre l'évolution des paramètres A et s en fonction de la température. Deux motifs de conduction sont observés dans le composé **A0**. Ils sont organisés comme suit : avant T=160 K, s diminue quand la température augmente et varie entre $0,67 \geq s \geq 0,63$, ceci indique que la conduction électrique est assurée par des sauts corrélés à une barrière de potentiel (CBH) [12-14]. Après T=160 K, s augmente avec l'augmentation de la température et s varie entre $0,63 \leq s \leq 0,87$, l'amélioration de la conduction électrique est assurée par l'effet tunnel de non-chevauchement petit Polaron (NSPT) (non-overlapping small Polaron tunneling) [15,16].

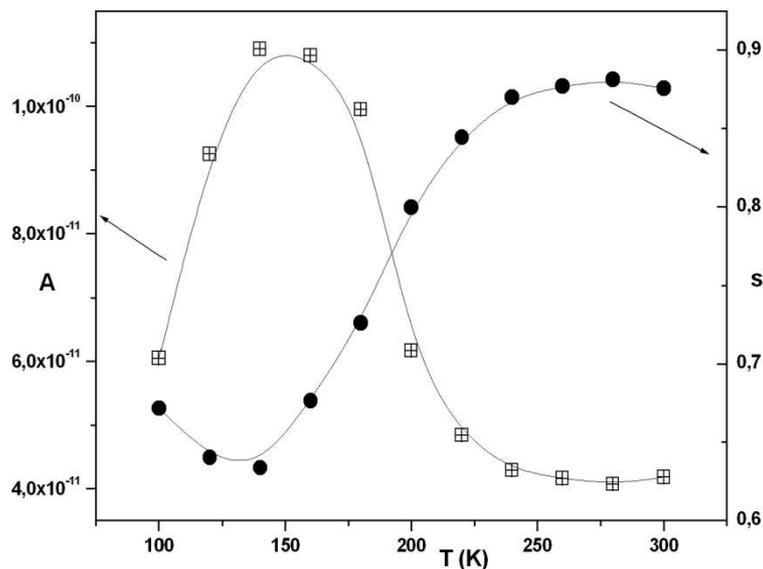


Figure V-7 : Variation des paramètres A et s en fonction de la température du composé **A0**

IV. Étude des propriétés électriques des composés A01 et A04

1. Spectres d'impédances

Les spectres d'impédance complexe des composés **A01** et **A04** tracés dans des plans de Nyquist et enregistrés à différentes températures sont illustrés sur la figure V-8(a-b) et V-8(a'-b'), respectivement. A partir de ces courbes, on remarque que les points expérimentaux se localisent sur des arcs de cercles centrés au dessous de l'axe des réels. Pourtant, les spectres d'impédance ne peuvent pas être représentés par le modèle de Debye qui suggère l'existence d'un arc de cercle centré sur l'axe des réels. Les deux composés suivent donc le modèle de Cole-Cole [17]. Les diamètres des demi-cercles diminuent lorsque la température augmente qui correspond à la diminution de la valeur de la résistance des composés **A01** et **A04** lors de l'augmentation de la température.

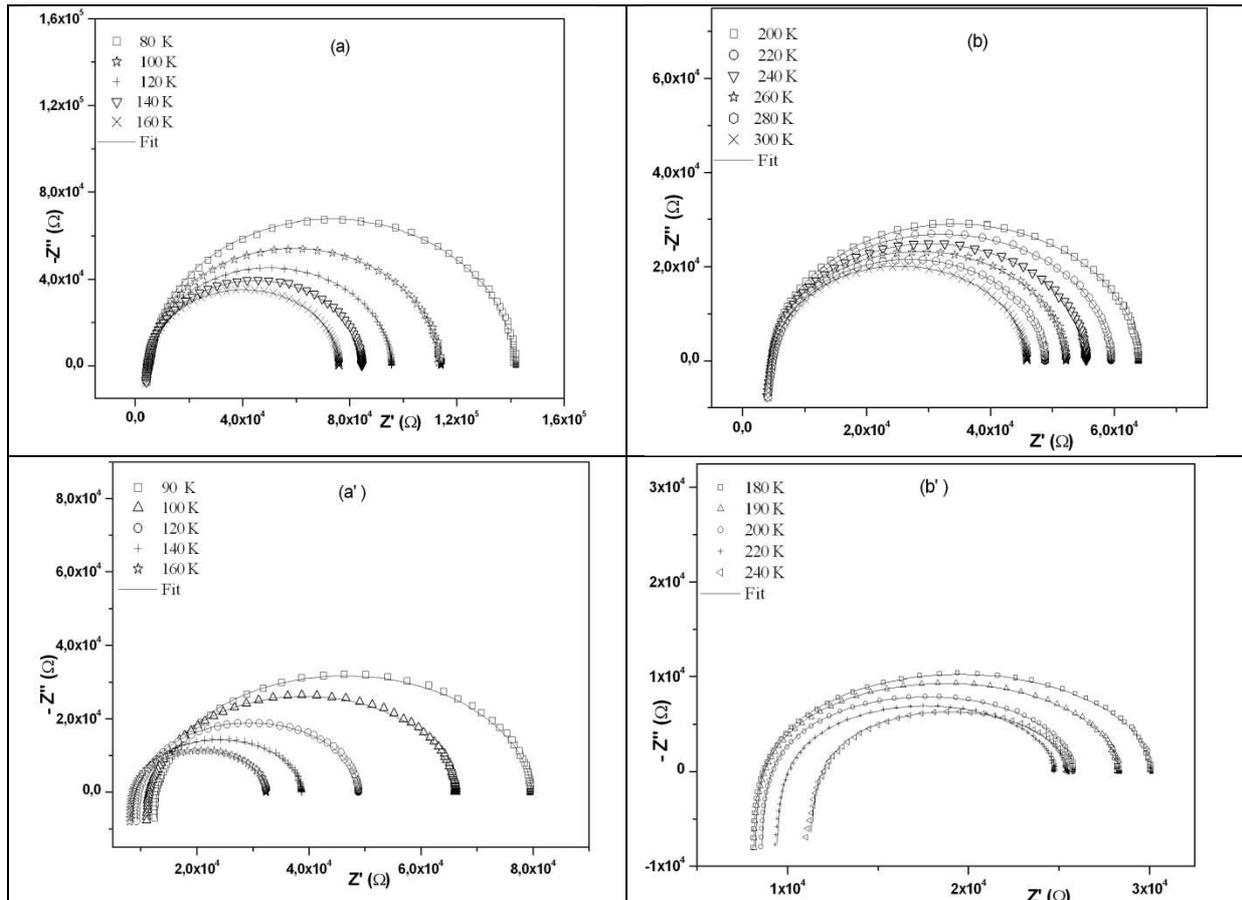


Figure V-8 : Spectres d'impédance complexe : (a-b) relatifs au composé A01 et (a'-b') relatifs au composé A04

D'après la figure V-8, on observe une seule boucle ce qui traduit la présence d'une seule relaxation. Les spectres sont modélisés par un modèle théorique formé par la combinaison des éléments suivants : une bobine L1 en série avec une résistance R1, les deux en série avec une cellule R2||CPE1, qui est monté sur la figure V-9. Les valeurs trouvées pour la capacité CPE1 correspondent bien à l'ordre (pF) de grandeur des processus de relaxation des grains [18].

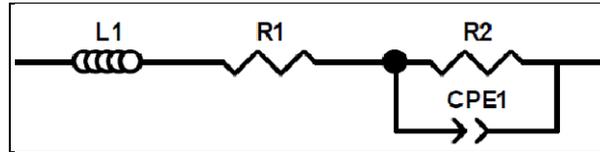


Figure V-9 : Circuit équivalent relatifs aux composés A01 et A04

Pour déterminer les valeurs des paramètres du circuit équivalent qui décrit les composés **A01** et **A04**, on a simulé Z' et Z'' en fonction de la fréquence. Les simulations des données expérimentales sont calculées sur la base des équations (V-5) et (V-6). La figure V-10 représente les variations de Z' et Z'' en fonction de la fréquence à la température 100 K des composés **A01** et $A04$. La bonne conformité entre courbes expérimentales et calculées montre que le circuit proposé aux composés **A01** et **A04** décrit bien le comportement électrique de ces derniers.

$$Z' = \frac{R \cdot (1 + R \cdot Q \cdot \omega^\alpha \cdot \cos(\alpha \cdot \frac{\pi}{2}))}{(1 + R \cdot Q \cdot \omega^\alpha \cos(\alpha \cdot \frac{\pi}{2}))^2 + (R \cdot Q \cdot \omega^\alpha \cdot \sin(\alpha \cdot \frac{\pi}{2}))^2} \quad (V-5)$$

$$Z'' = \frac{R^2 \cdot Q \cdot \omega^\alpha \cdot \sin(\alpha \cdot \frac{\pi}{2})}{(1 + R \cdot Q \cdot \omega^\alpha \cos(\alpha \cdot \frac{\pi}{2}))^2 + (R \cdot Q \cdot \omega^\alpha \cdot \sin(\alpha \cdot \frac{\pi}{2}))^2} + L\omega \quad (V-6)$$

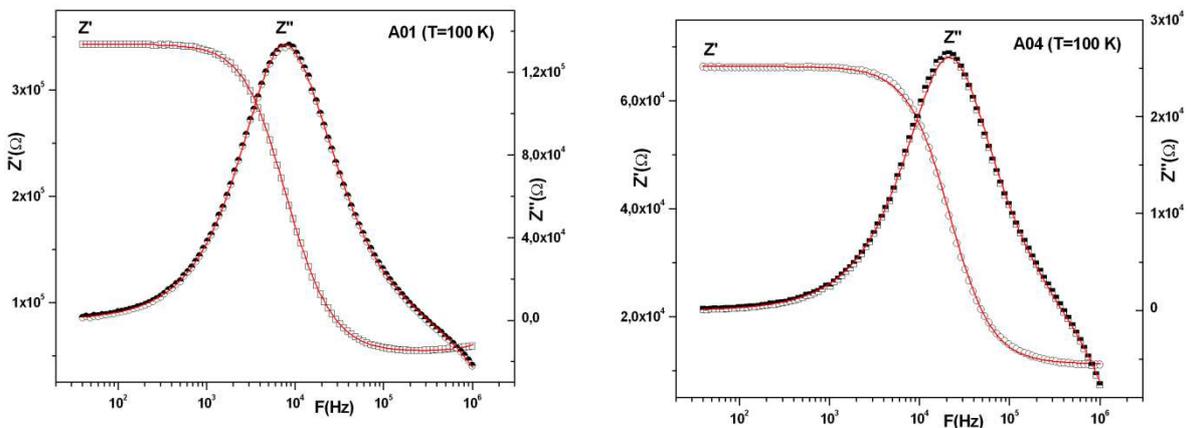


Figure V-10 : Variation de Z' et Z'' en fonction de la fréquence à $T=100$ K pour les composés **A01** et **A04**.

Les valeurs des paramètres L1, R1, R2, Q1 et α des deux composés A01 et A04 sont donnés dans le tableau V-2.

Tableau V-2 : Paramètres du circuit équivalent à quelques températures des composés A01 et A04

T (K)	A01					A04				
	L1 (10^{-3} H)	R1 ($10^3 \Omega$)	R2 ($10^4 \Omega$)	Q1 (10^{-10} F)	α	L1 (10^{-3} H)	R1 ($10^3 \Omega$)	R2 ($10^4 \Omega$)	Q1 (10^{-10} F)	α
100	1,33	4,8	10,9	1,19	0,99	1,39	11,2	5,52	1,90	0,97
120	1,36	4,5	9,10	1,21	0,99	1,44	9,29	3,98	1,80	0,97
140	1,40	4,3	8,04	1,42	0,98	1,45	8,36	3,04	1,97	0,97
160	1,42	4,2	7,19	1,43	0,98	1,45	8,02	2,44	1,90	0,97
180	1,43	4,2	6,52	1,44	0,98	1,45	8,12	2,02	1,86	0,98
200	1,41	4,3	5,96	1,45	0,98	1,43	8,48	1,73	1,84	0,98
220	1,38	4,4	5,52	1,47	0,98	1,39	9,32	1,54	1,85	0,98
240	1,37	4,4	5,11	1,50	0,98	1,28	11,2	1,43	1,94	0,97
260	1,38	4,5	4,77	1,53	0,98	1,15	12,6	1,33	2,00	0,97
280	1,38	4,5	4,43	1,55	0,98	1,09	13,8	1,24	2,40	0,98

Les paramètres R1 et L1 relatives aux effets du fils conducteurs montrent une évolution habituelle. La réponse des grains est caractérisée par une capacité fractale de l'ordre de 10^{-10} F et le paramètre $\alpha = 0,98$ indiquant un comportement capacitif du CPE. Une résistance qui décroît lorsque la température augmente signalant la bonne conduction du matériau et les différences des valeurs entre les deux composés est dû à l'effet d'épaisseur des pastilles (0,96 mm pour A01 et 0,85 mm pour A04).

2. Étude de la conductivité en régime alternatif

La conductivité σ_{ac} est analysée au moyen de la loi de puissance [11]. La figure V-11, représente les variations de la conductivité σ_{ac} en fonction de la fréquence, de deux composés A01 et A04, à différentes températures.

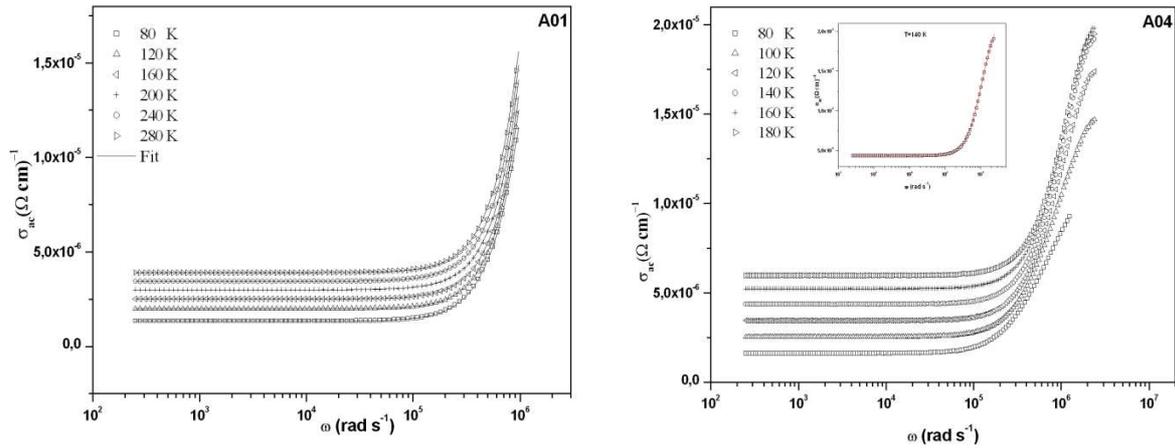


Figure V-11 : Variations de la conductivité des composés A01 (à gauche) et A04 (à droite) en fonction de la fréquence à différentes températures

Un bon accord entre la courbe théorique, en ligne continue, et les points expérimentaux est observé dans l'ensemble du domaine de fréquences et de températures étudiées. Ce résultat suggère que la conduction au sein des composés **A01** et **A04** pourrait s'expliquer par le mécanisme de saut. A partir de la simulation de ces spectres, on peut déterminer le paramètre s . La figure V-12 illustre l'évolution du paramètre s en fonction de la température. Différents modèles de conduction sont observés dans les composés **A0** et **A04**. Ils sont structurés comme suit :

- **Pour le composé A01**, deux modèles sont observés : avant $T=160$ K, s augmente avec l'augmentation de la température et s varie entre $1,45 \leq s \leq 1,67$. Dans cet intervalle, la conduction électrique suit le modèle de l'effet tunnel de non-chevauchement petit Polaron (NSPT) [15]. Après $T=160$ K, s diminue lorsque la température augmente en variant entre 1,67 et 1,47. Ces résultats nous incitent à penser que la conduction électrique est assurée par des sauts corrélés à une barrière de potentiel (CBH) [14].
- **Pour le composé A04** : entre 140 K et 240 K, la conduction électrique est assurée par des sauts corrélés à une barrière de potentiel (CBH) et s varie entre 0,85 et 0,63. Tandis que, dans les deux autres domaines de températures (80-140 K et 240-300 K), les conductions sont assurées par le modèle de l'effet tunnel de non-chevauchement petit Polaron (NSPT) et s varie entre $0,66 \leq s \leq 0,85$ et $0,63 \leq s \leq 0,93$, respectivement.

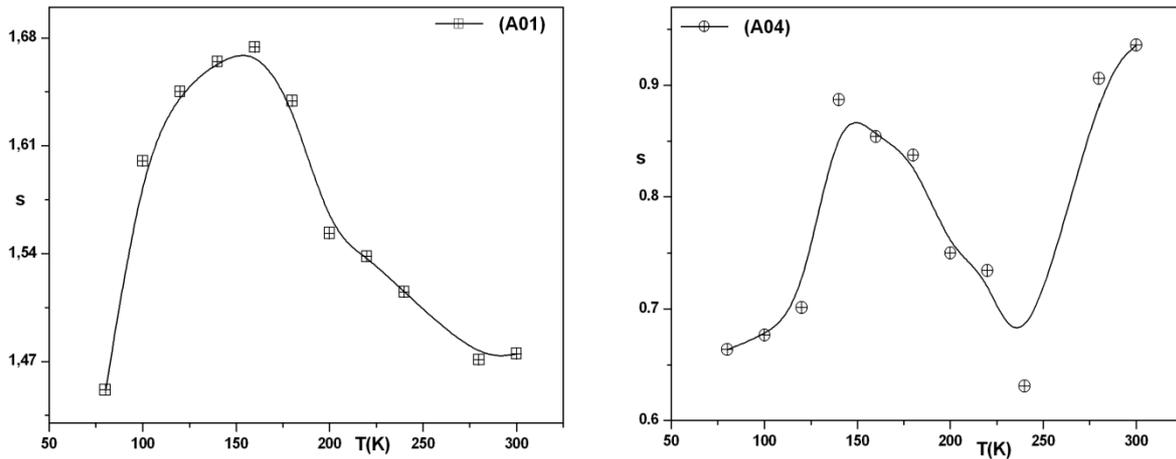


Figure V-12 : Variation du paramètre s en fonction de la température pour les composés A01 (à gauche) et A04 (à droite)

V. Étude des propriétés électriques du composé A05

1. Analyse des spectres de Nyquist

Les diagrammes de Nyquist relatifs au composé **A05** obtenus à différentes températures sont représentés sur les figures V-13 et V-14.

Les spectres de la figure V-13 contiennent deux arcs de cercles : un premier arc de cercle large observé à haute fréquence suivi d'un second arc de cercle à basse fréquence. Alors que, les spectres de la figure V-14 contiennent trois arcs dont le premier et le deuxième sont difficilement distinguables et un troisième arc de cercle bien défini non centré sur l'axe à basse fréquence. D'après la littérature, [4, 19-20] le premier arc de cercle situé vers les hautes fréquences représente les phénomènes de conduction intrinsèque c'est-à-dire la réponse des grains et donne lieu à une résistance intra-granulaire. L'arc obtenu aux moyennes fréquences correspond à la réponse des joints de grains. A basses fréquences, les arcs de cercles sont attribués à l'effet d'électrode.

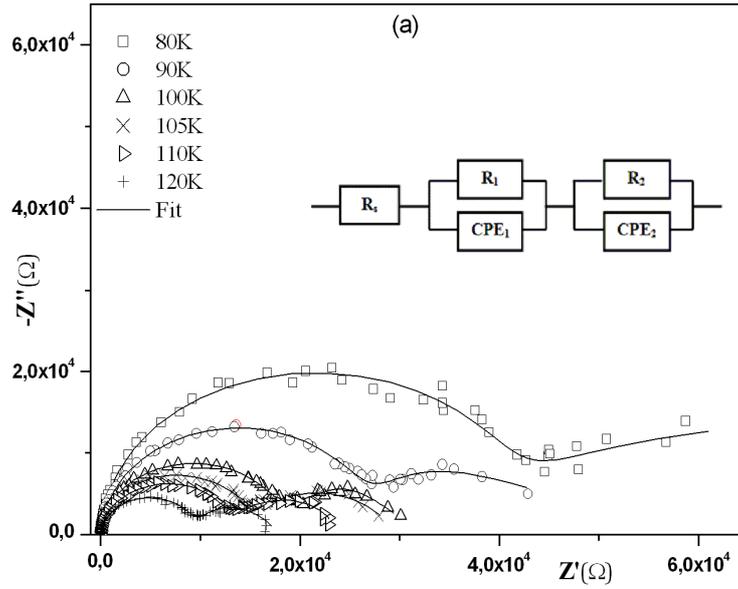


Figure V-13 : Spectres d'impédance complexe et circuit équivalent dans le domaine de température de 80 K à 120 K

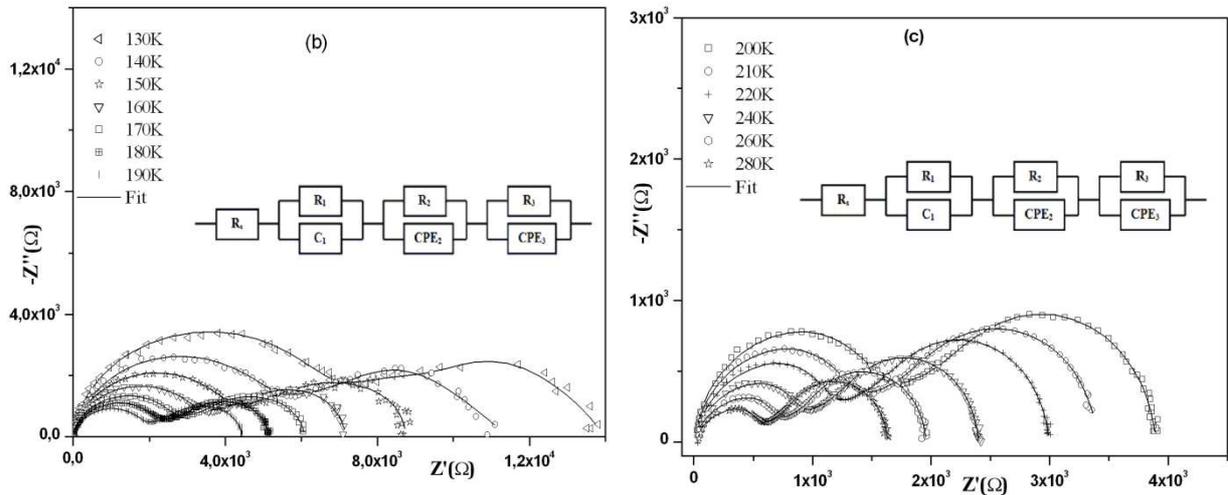


Figure V-14 : Spectres d'impédance complexe et circuit équivalent dans le domaine de température de 130 K à 300 K

Afin d'extraire les paramètres électriques, les données expérimentales ont été modélisées à l'aide de circuits électrique. Deux modèles ont été identifiés à ce composé:

- Dans le domaine de température de 80 à 130 K, le circuit équivalent est constitué d'une combinaison en série de la résistance R_s et des cellules R_1 - CPE_1 et R_2 - CPE_2 , (insérer sur la figure V-13).

Les parties réelles et imaginaires de l'impédance complexe du circuit équivalent ont les expressions :

$$Z' = \frac{R_1^2 Q_1 \omega^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + R_1}{(1 + R_1 Q_1 \omega^\alpha \cos(\alpha\pi/2))^2 + (R_1 Q_1 \omega^\alpha \sin(\alpha\pi/2))^2} + \frac{R_2^2 Q_2 \omega^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + R_2}{(1 + R_2 Q_2 \omega^\alpha \cos(\alpha\pi/2))^2 + (R_2 Q_2 \omega^\alpha \sin(\alpha\pi/2))^2}$$

(V-7)

$$Z'' = R_s + \frac{R_1^2 Q_1 \omega^\alpha \sin(\alpha\pi/2) + R_1}{(1 + R_1 Q_1 \omega^\alpha \cos(\alpha\pi/2))^2 + (R_1 Q_1 \omega^\alpha \sin(\alpha\pi/2))^2} + \frac{R_2^2 Q_2 \omega^\alpha \sin(\alpha\pi/2)}{(1 + R_2 Q_2 \omega^\alpha \cos(\alpha\pi/2))^2 + (R_2 Q_2 \omega^\alpha \sin(\alpha\pi/2))^2}$$

(V-8)

La figure V-15 représente les variations Z' et Z'' en fonction de la fréquence angulaire correspondant à 100 K. Les courbes en trait continu représentent les valeurs de Z' et Z'' calculées à partir des équations (V-7 et V-8), respectivement. La conformité entre les courbes expérimentales et calculées montre que le circuit équivalent adopté dans ce domaine de température décrit bien le comportement électrique du matériau (A05).

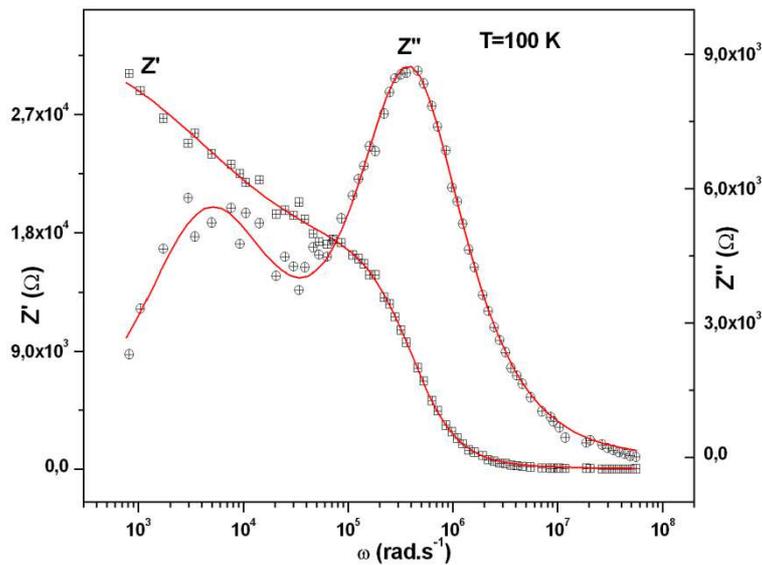


Figure V-15 : Variation de Z' et Z'' en fonction de la fréquence angulaire à $T=100$ K correspondant au composé A05

Les paramètres du circuit équivalent déterminés sont regroupés dans le tableau V-3.

Tableau V-3: Paramètres du circuit équivalent domaine de température entre 80 et 120 K

T (K)	Rs (Ω)	R1 (10 ⁴ Ω)	Q1 (10 ⁻¹⁰ F)	α1	R2 (10 ⁴ Ω)	Q2 (10 ⁻⁷ F)	α2
80	13	3,94	1,75	0,98	4,27	1,10	0,70
90	14	2,52	1,86	0,97	4,02	1,32	0,71
100	16	1,54	1,45	1	1,83	1,10	0,66
110	13	1,19	2,08	0,97	1,22	1,61	0,71
120	13	0,93	2,99	0,95	0,84	0,92	0,80

La réponse des grains est caractérisée par une capacité de l'ordre de 10⁻¹⁰ F, un paramètre α qui varie entre 0,95 ≤ α ≤ 1 indiquant un comportement capacitif de la capacité et une résistance qui décroît lorsque la température augmente. La réponse des joints de grains est caractérisée par une capacité de l'ordre de 10⁻⁷ F [21], le paramètre α indiquant un comportement capacitif du CPE et une résistance R2 qui décroît en fonction de la température.

- Dans le domaine de température de 140 à 300 K, le circuit équivalent est constitué d'une combinaison en série de la résistance Rs avec les trois cellules R1-C1, R2-CPE2 et R3-CPE3, (insérer sur la figure V-14).

En tenant compte du circuit équivalent adopté, les expressions des parties réelles et imaginaires de l'impédance complexe, dans ce domaine de température, sont les suivantes :

$$Z' = \frac{R_1}{1+(\omega R_1 C_1)^2} + \frac{R_2^2 Q_1 \omega^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + R_2}{(1+R_2 Q_2 \omega^\alpha \cos(\alpha\pi/2))^2 + (R_2 Q_2 \omega^\alpha \sin(\alpha\pi/2))^2} + \frac{R_3^2 Q_3 \omega^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + R_3}{(1+R_3 Q_3 \omega^\alpha \cos(\alpha\pi/2))^2 + (R_3 Q_3 \omega^\alpha \sin(\alpha\pi/2))^2} \quad (\text{V-9})$$

$$Z'' = R_s + \frac{R_1^2 \omega C_1}{1+(\omega R_1 C_1)^2} + \frac{R_2^2 Q_1 \omega^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + R_2}{(1+R_2 Q_2 \omega^\alpha \cos(\alpha\pi/2))^2 + (R_2 Q_2 \omega^\alpha \sin(\alpha\pi/2))^2} + \frac{R_3^2 Q_3 \omega^\alpha \sin(\alpha\pi/2)}{(1+R_3 Q_3 \omega^\alpha \cos(\alpha\pi/2))^2 + (R_3 Q_3 \omega^\alpha \sin(\alpha\pi/2))^2} \quad (\text{V-10})$$

La figure V-16 représente les variations Z' et Z'' en fonction de la fréquence angulaire correspondant à la température 200 K. Les courbes en trait continu représentent les valeurs de Z' et Z'' théoriques à partir des équations (V-9 et V-10), respectivement. La conformité entre les courbes expérimentales et calculées montre que le circuit équivalent proposé décrit bien le comportement électrique du composé A05, au-delà de T=130 K.

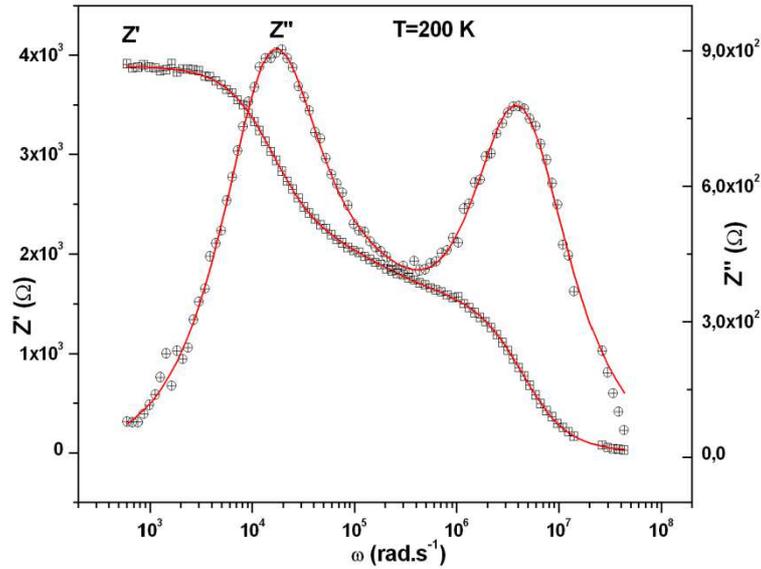


Figure V-16 : Variation de Z' et Z'' en fonction de la fréquence angulaire à $T=200\text{ K}$ correspondant au composé A05

Les paramètres du circuit équivalent déterminés sont regroupés dans le tableau V-4.

Tableau V-4: Paramètres du circuit équivalent dans le domaine de température de 140 K à 300 K

T (K)	$R_s(\Omega)$	$R_1 (10^3\Omega)$	$C_1 (10^{-10}\text{ F})$	$R_2 (10^3\Omega)$	$Q_2 (10^{-8}\text{ F})$	α_2	$R_3 (10^3\Omega)$	$Q_3 (10^{-7}\text{ F})$	α_3
140	6	4,50	1,60	4,06	10,6	0,88	2,88	5,95	0,57
160	8,4	2,90	1,55	2,25	2,97	1,03	2,05	3,72	0,63
180	8,2	2,00	1,53	1,89	3,93	1,00	1,25	2,90	0,67
200	7,5	1,44	1,55	1,46	4,08	1,00	0,99	5,16	0,64
220	14,5	1,03	1,59	1,17	4,33	1,04	0,78	7,09	0,62
240	13,1	0,80	1,60	1,04	4,83	0,99	0,54	5,28	0,65
260	12,1	0,62	1,61	0,86	4,79	0,98	0,46	8,17	0,63
280	15,7	0,46	1,71	0,73	4,69	1,00	0,42	15,6	0,57

Les capacités C_1 , CPE_2 et CPE_3 sont respectivement de l'ordre de 10^{-10} , 10^{-8} et 10^{-7} F. Ces valeurs montrent que les demi-cercles obtenus sont bien les réponses des grains (polarisation intra-granulaires), les réponses des joints des grains (polarisation inter-granulaires) et l'effet d'électrode. Nous remarquons aussi que les résistances des grains et des joints de grains diminuent lorsque la température augmente et par conséquent les conductivités augmentent avec la température.

2. La conductivité en régime alternatif

σ_{ac} est modélisée en utilisant la loi de puissance [11]. La variation de la conductivité en fonction de la fréquence à différentes températures est représentée sur la figure V-17. Deux plateaux séparés par une région de dispersion de fréquences sont observés dans le modèle :

(i) la région de plateau à basses fréquences, la conductivité σ_{ac} est égale à la conductivité statique ($\sigma_{ac} = \sigma_{dc}$) due au courant de conduction.

(ii) la dispersion à hautes fréquences correspond à la conductivité totale des grains, ces deux plateaux révèlent la présence de deux mécanismes de conduction différents. La fréquence à laquelle la dispersion a lieu est connue comme étant le saut de fréquence [22,23]. La conductivité électrique augmente avec la température.

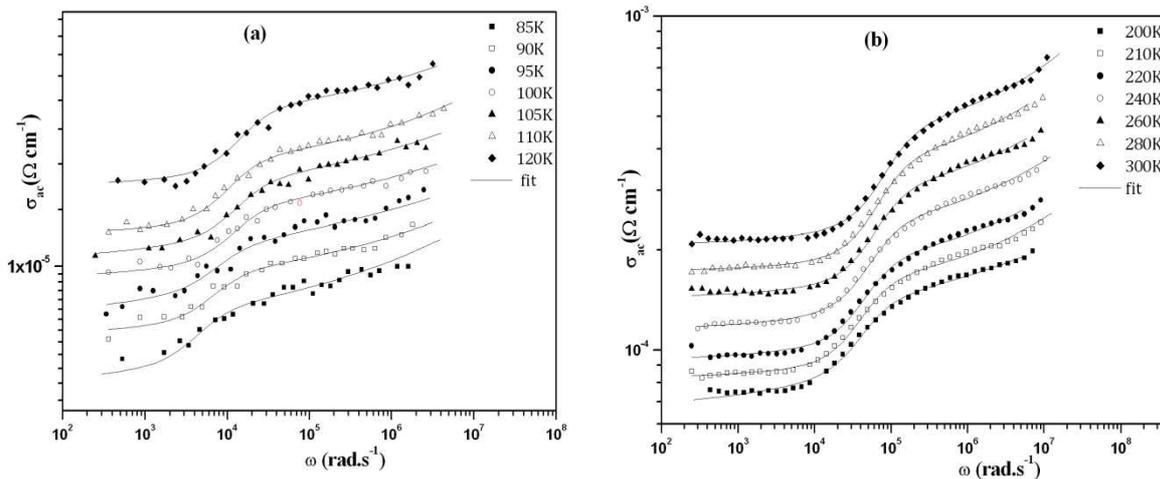


Figure V-17 : Variations de la conductivité σ_{ac} en fonction de la fréquence à quelques températures

La figure V-18 illustre l'évolution des paramètres A et s en fonction de la température. Trois modèles de conduction sont observés dans le composé A05. Ils sont organisés comme suit : à températures inférieures à 120 K, s croît avec T. Il varie de 0,21 à 0,29. On peut donc en déduire que la conduction électrique est assurée par le modèle de l'effet tunnel de non-chevauchement petit Polaron (NSPT). A températures comprises entre 120 K et 170 K, s diminue lorsque la température augmente et varie entre 0,29 - 0,25 ce qui indique que la conduction est assurée par des sauts corrélés à une barrière de potentiel (CBH). Dans le reste du domaine de température étudié, s augmente lorsque T augmente ($0,25 \leq s \leq 0,40$). La

conduction électrique est à nouveau assurée par l'effet NSPT. Ce résultat est confirmé par la variation inverse de s et A avec la température [24].

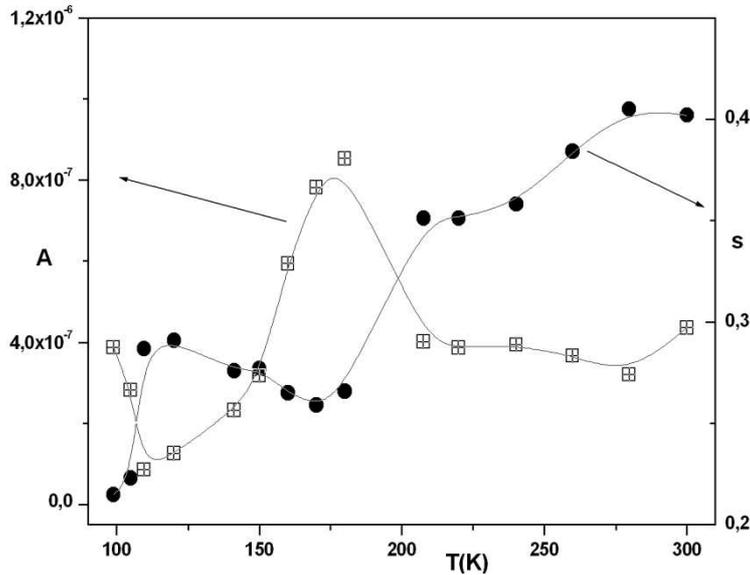


Figure V-18: Variation des paramètres A et s en fonction de la température

VI. Étude des régimes de conduction

1. Diagrammes de bandes

Théoriquement, la densité d'états d'un réseau périodique tridimensionnel est caractérisé par des bandes de conduction et de valence. Si la structure est polycristalline, la densité d'états se déplace de part et d'autre de chaque bande (aux queues de bandes) [25]. Les électrons situés au milieu des bandes, là où la densité d'états est plus grande, interagissent entre eux et ont par conséquent plus de chance d'être délocalisés que celle aux queues de la bande. Mott a montré que les états pouvaient être localisés dans les queues de bandes et il a défini les énergies E_c et E_v séparant les états localisés de ceux délocalisés [26].

2. Régimes de conduction

En régime continu, la conductivité σ_{dc} est déduite de la résistance des grains par la relation

$$\text{suivante : } \sigma_{dc} = \frac{e}{R_s} \tag{V-11}$$

e/s représente le rapport géométrique de l'échantillon.

La figure V-19, montre l'évolution (σT) en fonction de l'inverse de la température des composés étudiés. On observe que les points expérimentaux sont linéaires à haute température (région I) puis s'écarte de la droite lorsque la température diminue (région II). La température de séparation (noté T ou T_r) de deux domaines change d'un composé à un autre.

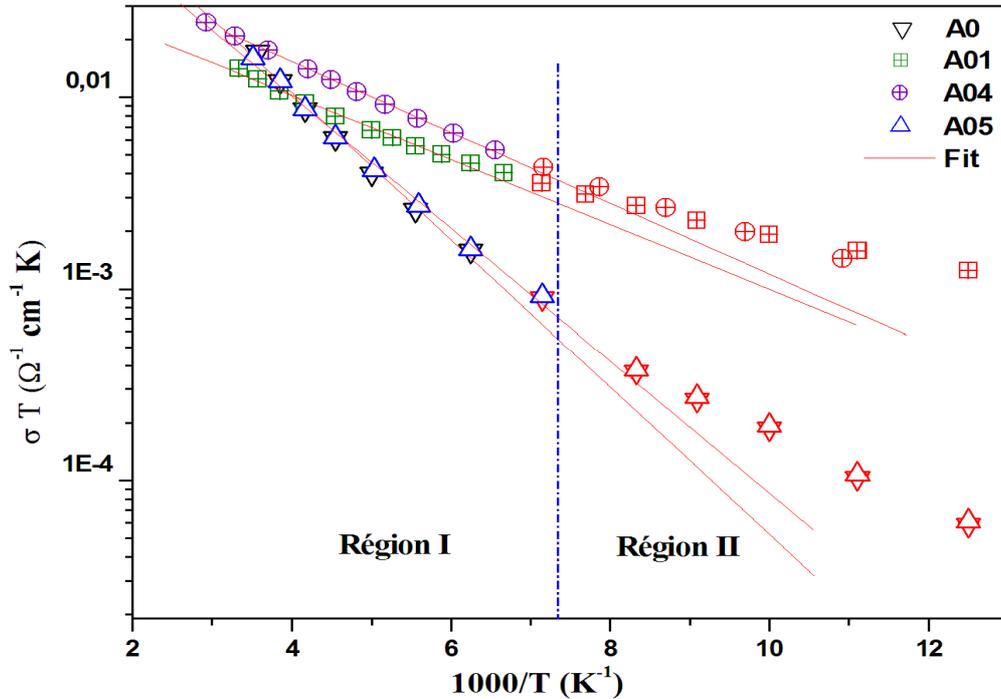


Figure V-19: Variation de $\sigma_{ac}T$ en fonction de l'inverse de la température

2-1. Étude de la région I

A des températures élevées, le nombre de trous excités dans la bande de valence croît exponentiellement, le responsable principal de la mobilité des porteurs de charges est l'excitation par effet tunnel assisté thermiquement [27].

La conductivité suit la loi d'Arrhenius [28]:

$$\sigma(T) = \sigma_{\min} \exp(-E_a/K_B \cdot T) \quad (\text{V-12})$$

Avec: σ_{\min} est une constante, E_a énergie d'activation et K_B constante de Boltzmann.

La figure V-20, illustre la variation de σT en fonction de $(10^3/T)$ de chaque composé dans la région I. D'après ces courbes, on détermine les valeurs de la conductivité σ_{\min} et l'énergie d'activation E_a (voir tableau V-5). Néanmoins, l'énergie d'activation est très faible lorsqu'on la compare avec le gap optique (Chapitre IV), elle est donc insuffisante pour assurer le transport des électrons vers la bande de conduction qu'à travers la bande d'impuretés [29]:

c'est la prédominance d'un mécanisme de saut [30]. La conduction est assurée par sauts entre sites plus proches voisins (*NNH* : *Nearest Neighbour Hopping*).

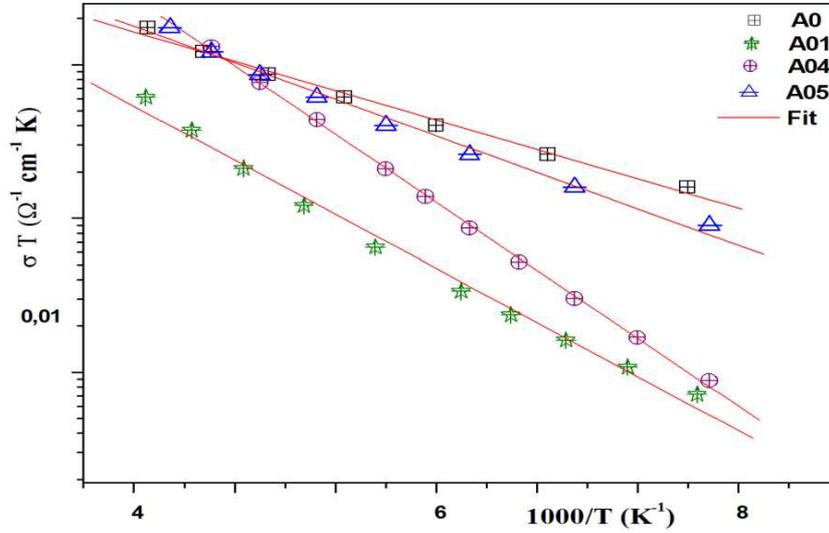


Figure V-20 : Simulation linéaire par la loi d'Arrhenius de la région I des composés A0, A01, A04 et A05, respectivement.

Les charges libres sont capturées par les sites accepteurs et n'ont pas d'énergie suffisante pour quitter les centres accepteurs et passer dans la bande de conduction (conductivité faible). La distance a entre les sites accepteurs dans la bande d'impuretés est donnée par la relation suivante [31]:

$$\sigma_{\min} = 0,03 \left(\frac{e^2}{h \cdot a} \right) \quad (\text{V-13})$$

La concentration critique des porteurs de charges n_c qui ont traversé la bande de valence vers la bande interdite est déduite à partir de l'équation de Mott [32]:

$$\sigma_{\min} = 0,03 \left(\frac{e^2 \cdot n_c^{1/3}}{h} \right) \quad (\text{V-14})$$

Où : e est l'énergie de l'électron et h est la constante de Planck réduite.

La conductivité dans le modèle NNH est décrite par la relation exponentielle suivante [33]:

$$\sigma(T) = \sigma_1 \exp\left(-\frac{\gamma}{a N_{A,D}^{1/3}}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{V-15})$$

Où: σ_1 et γ sont des constantes, a est le rayon de l'atome de Bohr de la fonction d'onde du récepteur, N_A est la concentration des sites (accepteurs ou donneurs) et E_a est l'énergie d'activation pour le saut d'électrons.

La concentration des sites est déduite de la relation suivante [33]:

$$E_a = \frac{0,99 \cdot e^2 \cdot N_{A,D}^{1/3}}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \quad (\text{V-16})$$

Il est possible d'extraire certains paramètres mentionnés ci-dessus, ce mécanisme correspond bien à nos données dans la région I de chaque composé, les résultats des calculs sont présentés dans le tableau V-5.

Tableau V-5 : Valeurs des paramètres de la conduction dans la région (I)

	x	T _{tr} (K)	σ _{min} (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	E _a (eV)	a (μm)	nc (cm ⁻³)	N _A (cm ⁻³)
A0	0	160	0,36	0,033	0,203	1,13 10 ¹⁴	3,73 10 ²⁴
A01	0,1	160	0,05	0,015	1,45	3,11 10 ¹¹	3,50 10 ²³
A04	0,4	140	0,18	0,016	0,405	1,40 10 ¹³	4,25 10 ²³
A05	0,5	140	0,27	0,031	0,27	4,73 10 ¹³	3,09 10 ²⁴

Les valeurs des paramètres de la conduction assurée par sauts entre les sites plus proche voisins du composé sans silicium (**A0**) sont en accord avec la littérature [34], l'ajout de silicium en petite quantité (**A01**) entraîne la chute de ces paramètres dans un premier temps puis ils augmentent en fonction de x (voir tableau V-5).

2-2. Étude de la région II

A des températures inférieures (région II), les sauts d'électrons entre les sites plus proches voisins ne sont pas toujours favorables en raison de la différence d'énergie significative des niveaux. Dans ce cas, les données de la conductivité peuvent être expliqués en termes de saut à distance variable (*VRH : Variable Range Hopping*), les charges effectuent alors des sauts tunnels entre sites de plus en plus éloignés dans l'espace mais proches en énergie comme prévu par le modèle de Mott [35].

Le modèle de conduction VRH a été initialement développé par Mott [32, 35] soulignant que s'il y a une densité constante d'états N(E_F) près du niveau de Fermi, la conductivité est donnée par:

$$\sigma(T) = \sigma_M \cdot T^{-1/2} \cdot \exp \left[\left(-\frac{T_M}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (\text{V-17})$$

A partir de l'équation (V-15), on peut déduire T_M et σ_M

Tel que:

$$T_M = \frac{18}{k_B \xi^3 N(E_F)} \quad (\text{V-18})$$

$$\sigma_M = \frac{3e^2 v}{(8\pi)^{1/2}} \left[\frac{\xi N(E_F)}{k_B} \right]^{1/2} \quad (\text{V-19})$$

Avec : σ_M est une conductivité de saut constante, ξ est la longueur de localisation qui caractérise la probabilité de saut entre les sites, $N(E_F)$ est la densité des états au niveau de Fermi et v est la fréquence des phonons.

La loi de Mott ($T^{-1/4}$) a été observée et appliqué dans diverses classes de semi-conducteurs en particulier CZTS et CIGS [36,37].

La figure V-21 représente la variation $\sigma T^{1/2}$ en fonction de $T^{-1/4}$ des composés **A0**, **A01**, **A04** et **A05**, respectivement, dans les domaines de températures inférieurs à T_{tr} .

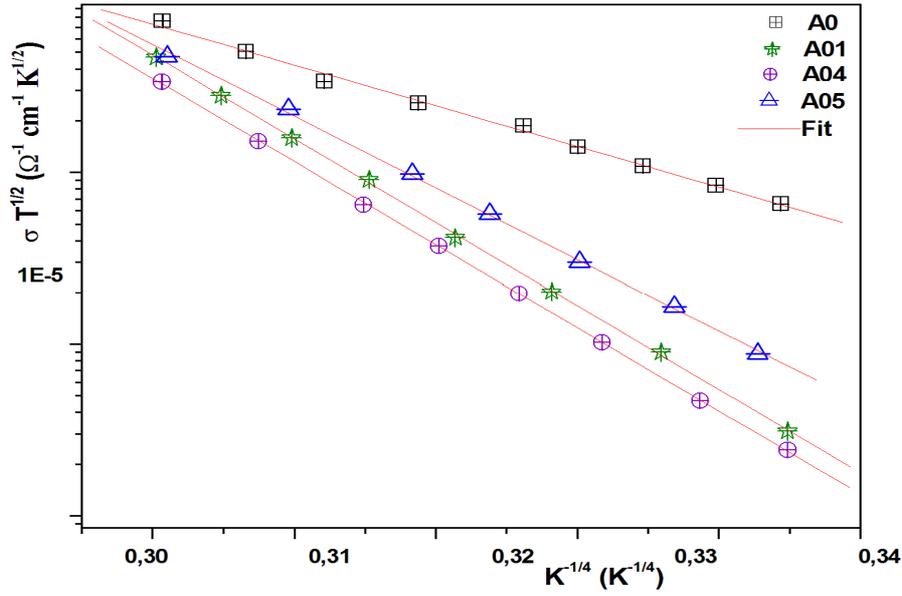


Figure V-21 : Variation de la conductivité en fonction de la température selon la loi de Mott

Les données expérimentales indiquent une bonne simulation linéaire par la formule de Mott, cela confirme que la conduction dans ces composés est régie par saut à distance variable : VRH-Mott. Les résultats des meilleurs ajustements sont donnés dans le tableau V-6.

La densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$ et la longueur de localisation ξ sont obtenues à partir des équations V-18 et V-19. La conduction de saut est considérée comme valable si les paramètres de saut remplissent certaines conditions dites conditions de saut. Pour la conduction VRH-Mott, les valeurs de la distance de saut (R_{hop}) et de l'énergie moyenne de saut dépendent de la température, calculées à partir des équations V-20 et V-21, respectivement [35] sont réunies dans le tableau V-6.

$$R_{hopp, Mott}/\xi = \frac{3}{8} (T_{0,Mott}/Tr)^{1/4} \quad (V-20)$$

$$\Delta_{hopp, Mott} = \frac{1}{4} K_B Tr (T_{0,Mott}/Tr)^{1/4} \quad (V-21)$$

Tableau V-6 : Valeurs des paramètres de conduction VRH-Mott

	$\sigma_{0,Mott}$ ($\Omega^{-1}cm^{-1}K^{0.5}$)	$T_{0,Mott}$ (K)	ξ (nm)	$N(E_F)$ ($cm^{-3}eV^{-1}$)	R_{hopp} (nm)	Δ_{hopp} (eV)
A0	525	$31,3 \cdot 10^4$	1,61	$1,6 \cdot 10^{20}$	4,15	$2,11 \cdot 10^{-2}$
A01	$5,83 \cdot 10^{-2}$	$4,03 \cdot 10^3$	$12,7 \cdot 10^4$	$2,53 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^5$	$7,73 \cdot 10^{-3}$
A04	3,76	$2,79 \cdot 10^4$	748	$1,78 \cdot 10^{13}$	$1,05 \cdot 10^3$	$1,13 \cdot 10^{-2}$
A05	182	$24,4 \cdot 10^4$	5,24	$5,9 \cdot 10^{18}$	12,69	$1,5 \cdot 10^{-2}$

Les valeurs des paramètres de la conduction développé par le modèle de Mott du composé sans silicium (**A0**) sont habituelles, en accord avec celles trouvées dans une variété de CIGS et CZTS [38-40]. La substitution de l'étain par le silicium est accompagnée d'une évolution remarquable de la conductivité σ_0 et de la température caractéristique T_0 . Les valeurs des longueurs de localisation ξ entre les sites et les distances de saut R_{hopp} augmentent en fonction de l'insertion de silicium, alors que les valeurs de la densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$ et les énergies moyennes de saut Δ_{hopp} croient en fonction de l'ajout de silicium dans la structure mère (voir figureV-22).

Le composé **A0** (CZTS) est un bon semi-conducteur, il a les mêmes propriétés que CIGS; l'obstacle qu'il présente: l'échange n/p à la surface du substrat est difficile (potentiel chimique élevée) [41]. Le but de l'insertion de Si c'est d'améliorer l'échange n/p , tenant que le silicium joue le rôle de semi-conducteurs de type p ou n selon la nature du dopage [42, 43]. L'addition de silicium à faible teneur fait chuter les propriétés électriques des semi-conducteurs étudiés, puis s'améliorent en augmentant la teneur de Si et à $x = 0,5$ les propriétés trouvées sont analogues à ceux de composé **A0**.

Il est intéressant d'étudier les échantillons de compositions $x = 0,2$ et $x = 0,3$ pour confirmer l'évolution des paramètres de la conduction VRH-Mott signalé.

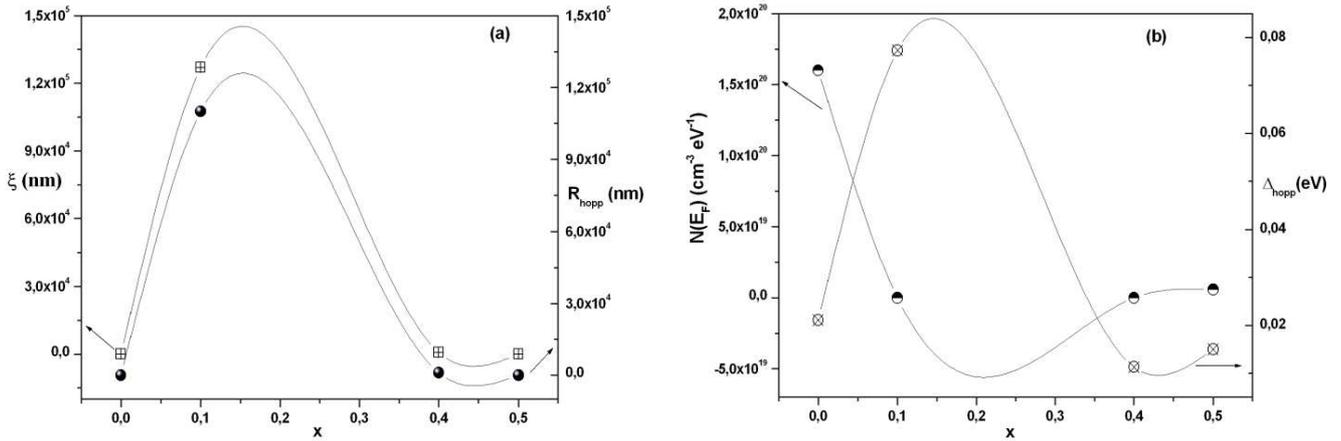


Figure V-22 : Variations des paramètres de saut en fonction de la composition : (a) variation de la longueur de localisation ζ et de la distance de saut R_{hopp} , (b) variation de la densité d'états $N(E_F)$ et de l'énergie moyenne de saut Δ_{hopp}

VII. Conclusions

Différents modèles de circuits équivalents sont attribués aux composés étudiés.

La conductivité électrique en régime alternatif suit deux modèles:

- ✓ modèle de l'effet tunnel de non-chevauchement petit Polaron (NSPT)
- ✓ modèle des sauts corrélés à une barrière de potentiel (CBH)

Deux mécanismes de conduction, en régime continu sont observés:

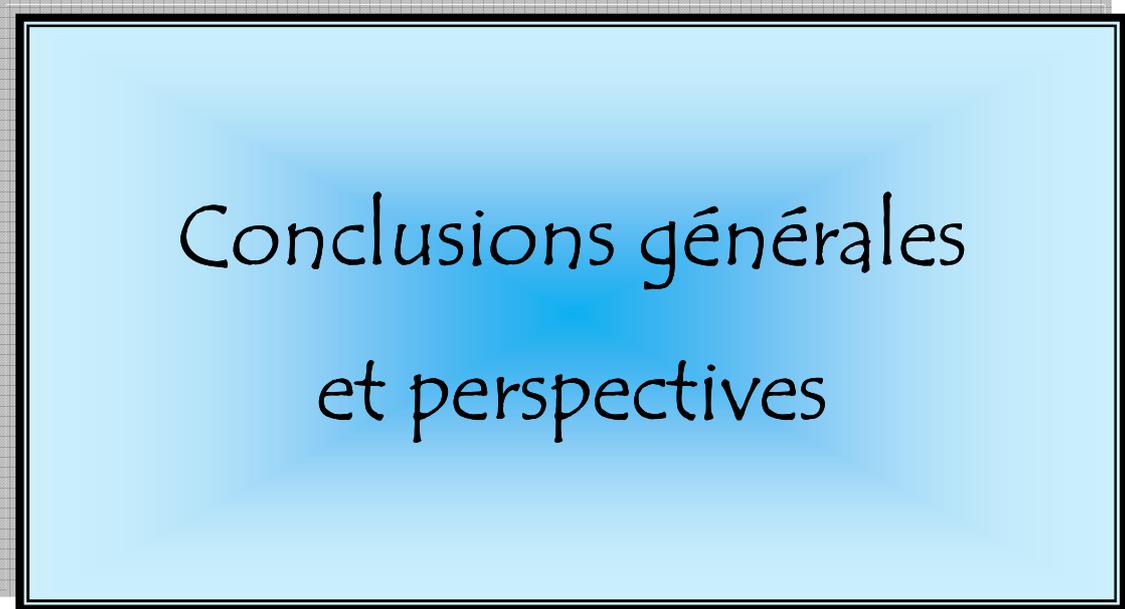
- ✓ conduction par sauts entre sites plus proches voisins (NNH)
- ✓ conduction par sauts à distances variables (VRH)

Les propriétés semi-conductrices s'améliorent à partir de 40% en silicium.

Références bibliographiques

- [1] Rao Nelatury, S., Singh, P., Journal of Power Sources, 132, (2004) 309-314
- [2] Kong, J., Zhou, Z., J., Li, M., Zhou, W., H., Yuan, S., J., Yao, R., Y., Zhao, Y., Wu, S., X., Nanoscale Research Letters, 8, (2013) 464 [doi: 10.1186/1556-276X-8-464]
- [3] Yu, J., Cao, H., He, Y., Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 85, (2007) 27-39
- [4] Louati, B., Guidara, K., Ionics, 17, (2011) 633-640
- [5] Rao, K. S., Prasad, D. M., Krishna, P. M., Tilak, B., Varadarajulu, K. Ch., Materials Science and Engineering B, 133, (2006) 141-150
- [6] Ben Rhaiem, A., Hlel, F., Guidara, K., Gargouri, M., Journal of Alloys and Compounds, 463, (2008) 440-445
- [7] Mott, N. F., Davis, E. A., Electronic progresses in non-crystalline Solids, Clarendon, Oxford. 1970.
- [8] Elliott, S. R., Solid State ionics, 27, (1988) 131-149
- [9] Funke, K., Solid State Chemistry, 22, (1993) 111-195
- [10] Long, A. R., Advances in Physics, 31, (1982) 553-637
- [11] Nasri, S., Megdiche, M., Guidara, K., Gargouri, M., Ionics, 19, (2013) 1921-1931.
- [12] Akgul, U., Ergin, Z., Sekerci, M., Atici, Y., Vacuum, 82, (2008) 340-345
- [13] El-Menyaway, E. M., Zeyada, H. M., El-Nahass, M. M., Solid State Sciences, 12, (2010) 2182-2187
- [14] Prasad, K., Bhagat, S., AmarNath, K., Chandra, K. P., Kulkarni, A. R., Physica B, 405, (2010) 3564-3571
- [15] Mansour, S. A., Yahia, I. S., Sakr, G. B., Solide State Communications, 150, (2010) 1386-1391
- [16] Ghosh, A., Physical Review B, 42, (1990) 5665-5676
- [17] Grimnesand, S., Martinsen, O., IEEE Transactions on Biomedical Engineering, 52, (2005) 132-135.
- [18] Karoui, K., Ben Rhaiem, A., Hlel, F., Arous, M., Guidara, K., Materials Chemistry and Physics, 133, (2012) 1-7
- [19] Mouhamoud, H., Louati, B., Hlel, F., Guidara, K., Journal of Alloys and compounds, 509, (2011) 6083-6089
- [20] Brahma, S., Choudhary, R. N. P., Shivashankar, S. A., Journal of Physics and Chemistry of Solids, 73, (2012) 357-362

- [21] Ben Rhaiem, A., Chouaib, S., Guidara, K., *Ionics*, 16, (2010) 455-463
- [22] Ram, M., *Solid State Sciences*, 12, (2010) 350-35
- [23] Karoui, K., Ben Rhaiem, A., Guidara, K., *Physica B*, 407, (2012) 489-493
- [24] Ben Rhaiem, A., Hlel, F., Guidara, K., Gargouri, G., *Journal of Alloys and Compounds*, 485, (2009) 718-723
- [25] Alder, D., *Journal of non crystalline solids*, 42, (1980) 315-333
- [26] Tauc, J., Menth, A., *Journal of non crystalline solids*, 8-10 (1972) 569-585
- [27] Mott, N. F., *Journal of non crystalline solids*, 28, (1978) 147-158
- [28] Shklovskii, B. I., *Soviet Physics: Semiconductors*, 6, (1973) 1053-1075
- [29] Miller, A., Abrahams, E., *Physical Review*, 120, (1960) 745-755
- [30] Schmitt, M., Rau, U., Parisi, J., *Physical Review B*, 61, (2000) 16052-16059
- [31] Davis, E. A., Mott, N. F., *Philosophical Magazine*, 22, (1970) 903-922
- [32] Mott, N. F., Davis, E.A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Belfast, Oxford, (1971)
- [33] Serin, N., Yildiz, A., Alsaç, A. A., Serin, T., *Thin Solid Films*, 519, (2011) 2302-2307
- [34] Dussan, A., Mesa, F., *Universitas Scientiarum: Journal of the faculty of Sciences*, 19, (2014) 107-113
- [35] Mott, N. F., *Philosophical Magazine*, 19, (1969) 835-852
- [36] Majeed Khan, M. A., Kumar, S., Alhoshan, M., Al Dwayyan, A. S., *Optics and Laser Technology*, 49, (2013) 196-201
- [37] Yu, Z., Yan, C., Huang, T., Huang, W., Yan, Y., Zhang, Y., Liu, L., Zhang, Y., Zhao, Y., *Applied Surface Science*, 258, (2012) 5222-5229
- [38] Yu, Z., Liu, L., Yan, Y., Zhang, Y., Li, S., Yan, C., Zhang, Y., Zhao, Y., *Applied Surface Science*, 261, (2012) 353-359
- [39] Yu, Z., Yan, Y., Li, S., Zhang, Y., Yan, C., Liu, L., Zhang, Y., Zhao, Y., *Applied Surface Science*, 264, (2013) 197-201
- [40] González, J. C., Fernandes, P. A., Ribeiro, G. M., Abelenda, A., Viana, E. R., Salomé, P. M. P., da Cunha, A. F., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 123, (2014) 58-64
- [41] Guc, M., Caballero, R., Lisunov, K. G., Lopez, N., Arushanov, E., Merino, J. M., León, M., *Journal of Alloys and Compounds*, 596, (2014) 140-144
- [42] Moudda-Azzem, T., Gervais, A., *Journal of Crystal Growth*, 83, (1987) 105-114
- [43] Fakher-Eddine, K., Cabassud, M., Lann, M. V., Couderc, J. P., *Chemical Engineering Journal*, 72, (1999) 171-182



Conclusions générales
et perspectives

Conclusion générale

Durant le travail de thèse présenté dans ce manuscrit, plusieurs résultats significatifs ont été obtenus. L'objectif de notre travail était d'étudier de nouveaux composés dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) pour une éventuelle application comme absorbeurs pour les cellules photovoltaïques en couches minces. Ce travail a consisté à réaliser l'investigation cristallographique du système $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$ et l'étude des propriétés électriques des composés préparés en fonction de leur composition en silicium, $x=\text{Si}/(\text{Sn}+\text{Si})$.

Une série d'échantillons a été synthétisée par voie solide, à partir de poudre des corps purs simples (cuivre, zinc, étain, silicium, soufre) à une température de 750°C .

Notre étude a permis de fournir une description détaillée des propriétés structurales, vibrationnelles, optiques et électriques telles que : l'évolution structurale dans la série, l'évolution de la valeur du gap optique et la dépendance de la conductivité électrique avec la teneur en silicium.

Nos résultats indiquent clairement que :

- La présence de deux solutions solides distinctes en fonction de la composition : une solution solide quadratique ($0 \leq x \leq 0,5$) et une solution solide orthorhombique ($x > 0,8$). Ces 2 solutions solides sont séparées dans un domaine biphasé montrant la coexistence de ces deux solutions solides (voir figure III-9).
- La substitution de l'étain par le silicium se traduit naturellement par la diminution des paramètres de maille, lorsque la teneur de silicium augmente, pour chacune des deux solutions solides.
- Il a été possible de réaliser l'affinement de la structure de ces composés à partir des données de diffraction des rayons-X sur monocristaux pour plusieurs compositions en silicium. La structure k sterite de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ est conservée pour l'ensemble de la solution solide quadratique. Le composé correspondant à $x=0,8$, adopte quant à lui la même structure que $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$. Il est à noter que cette étude confirme que la substitution de Sn par Si se fait bien sur le même site cristallographique qui est donc partagé entre ces 2 atomes.
- Compte-tenu du traitement thermique subi par les échantillons étudiés, les affinements structuraux ont été réalisés avec le modèle structurale de la k sterite désordonné dans

lequel, les atomes Cu et Zn sont statistiquement distribués sur le site 4d du groupe d'espace I-42m.

- La caractérisation optique par spectroscopie de réflectance diffuse a montré que la valeur du gap augmente en ajoutant le silicium dans la structure: elle passe de 1,31 eV pour l'échantillon sans silicium ($x = 0$) à 1,73 eV pour $x = 0,5$ (voir tableau IV-2). Dans la région biphasée, il apparait deux gaps qui confirment la présence de deux compositions différentes.
- L'évolution structurale dans la solution solide quadratique s'accompagne d'une légère augmentation de l'énergie des bandes de vibration des spectres Raman. Cette évolution, est tout à fait en accord avec l'augmentation du caractère covalent de la liaison avec le soufre lorsque l'on passe de Sn-S à Si-S.
- La RMN du solide fournit des informations sur l'environnement local des atomes qui s'ajoutent à la résolution structurale à partir de la diffraction des rayons X fournit par une structure moyenne.
- Les mesures électriques ont montré que différents mécanismes de conduction, en régime alternatif sont mis en œuvre selon le domaine de température :
 - ✓ Le modèle de l'effet tunnel de non-chevauchement petit Polaron (NSPT) à basse température, typiquement $T < 150\text{K}$.
 - ✓ À plus haute température, c'est le modèle des sauts corrélés à une barrière de potentiel (CBH) qui explique le mieux les résultats expérimentaux.
- De même, différents mécanismes de conduction, en régime continu sont mis en évidence :
 - ✓ La conduction est assurée par sauts entre sites plus proches voisins (*NNH : Nearest Neighbour Hopping*).
 - ✓ La conduction est assurée par saut à distance variable (*VRH : Variable Range Hopping*).
- La substitution de l'étain par le silicium est accompagnée d'une variation des paramètres de sauts : la longueur de localisation ξ entre les sites augmente à une certaine valeur puis diminue en fonction de x , ceci reflète sur d'autres paramètres telles que les énergies moyennes de saut et les distances de saut ; ces valeurs atteignent un certain seuil puis diminuent. Ce comportement non monotone dans la série $0 \leq x \leq 0.5$ doit être confirmé par l'étude de compositions intermédiaires.

Ce travail a mis en évidence l'existence d'un assez large domaine de compositions en silicium dans lequel les composés $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$ conservent la structure k sterite de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Cela ouvre des perspectives intéressantes pour disposer de nouveaux matériaux potentiellement utilisables comme absorbeur dans des cellules solaires en couches minces. Afin de qualifier les composés $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$ pour cet usage, la prochaine étape est de démontrer qu'il est possible de les préparer en couches minces et fabriquer des cellules photovolta iques.



Annexes

Annexe III-1: Les données cristallographiques et les résultats d'affinements sur des monocristaux étudiés de la solution solide $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_4$ dans le groupe d'espace $I-42m$

Compound reference	Échantillon N° I
Chemical formula	$\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Sn}_1\text{S}_4$
Formula Mass	439.4
Crystal system	Tetragonal
$a/\text{Å}$	5.4344(15)
$b/\text{Å}$	5.4344(15)
$c/\text{Å}$	10.8482(6)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Unit cell volume/ Å^3	320.08(2)
Temperature/K	293
Space group	$I4_2$
No. of formula units per unit cell, Z	2
Radiation type	Mo $K\alpha$
Absorption coefficient, μ/mm^{-1}	15.268
No. of reflections measured	2751
No. of independent reflections	371
R_{int}	0.0746
Final R_I values ($I > 2\sigma(I)$)	0.0218
Final $wR(F^2)$ values ($I > 2\sigma(I)$)	0.0523
Final R_I values (all data)	0.0223
Final $wR(F^2)$ values (all data)	0.0526
Goodness of fit on F^2	1.06

Compound reference	Échantillon N° II
Chemical formula	$\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Sn}_{0.91}\text{Si}_{0.09}\text{S}_4$
Formula Mass	430.4
Crystal system	Tetragonal
$a/\text{Å}$	5.4310(6)
$b/\text{Å}$	5.4310(6)
$c/\text{Å}$	10.8172(12)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Unit cell volume/ Å^3	319.06(6)
Temperature/K	293
Space group	$I4_2$
No. of formula units per unit cell, Z	2
Radiation type	Mo $K\alpha$
Absorption coefficient, μ/mm^{-1}	14.962
No. of reflections measured	2535
No. of independent reflections	389
R_{int}	0.0751
Final R_I values ($I > 2\sigma(I)$)	0.0331
Final $wR(F^2)$ values ($I > 2\sigma(I)$)	0.0755
Final R_I values (all data)	0.0487
Final $wR(F^2)$ values (all data)	0.0822
Goodness of fit on F^2	1.19

Compound reference	Échantillon N° III
Chemical formula	$\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Sn}_{0.824}\text{Si}_{0.176}\text{S}_4$
Formula Mass	423.5
Crystal system	Tetragonal
$a/\text{Å}$	5.4173(3)
$b/\text{Å}$	5.4173(3)
$c/\text{Å}$	10.7737(6)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Unit cell volume/ Å^3	316.19(3)
Temperature/K	293
Space group	$I4_1\bar{7}$
No. of formula units per unit cell, Z	2
Radiation type	Mo $K\alpha$
Absorption coefficient, μ/mm^{-1}	14.825
No. of reflections measured	2991
No. of independent reflections	366
R_{int}	0.0486
Final R_I values ($I > 2\sigma(I)$)	0.0255
Final $wR(F^2)$ values ($I > 2\sigma(I)$)	0.0581
Final R_I values (all data)	0.0255
Final $wR(F^2)$ values (all data)	0.0581
Goodness of fit on F^2	1.15

Compound reference	Échantillon N° IV
Chemical formula	$\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Sn}_{0.754}\text{Si}_{0.246}\text{S}_4$
Formula Mass	417.2
Crystal system	Tetragonal
$a/\text{Å}$	5.4044(5)
$b/\text{Å}$	5.4044(5)
$c/\text{Å}$	10.7793(12)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Unit cell volume/ Å^3	314.84(5)
Temperature/K	293
Space group	$I4_1\bar{7}$
No. of formula units per unit cell, Z	2
Radiation type	Mo $K\alpha$
Absorption coefficient, μ/mm^{-1}	14.631
No. of reflections measured	4398
No. of independent reflections	388
R_{int}	0.0794
Final R_I values ($I > 2\sigma(I)$)	0.0288
Final $wR(F^2)$ values ($I > 2\sigma(I)$)	0.0771
Final R_I values (all data)	0.0319
Final $wR(F^2)$ values (all data)	0.0788
Goodness of fit on F^2	1.27

Annexe IV-1 : Décomposition des spectres Raman de différents composés

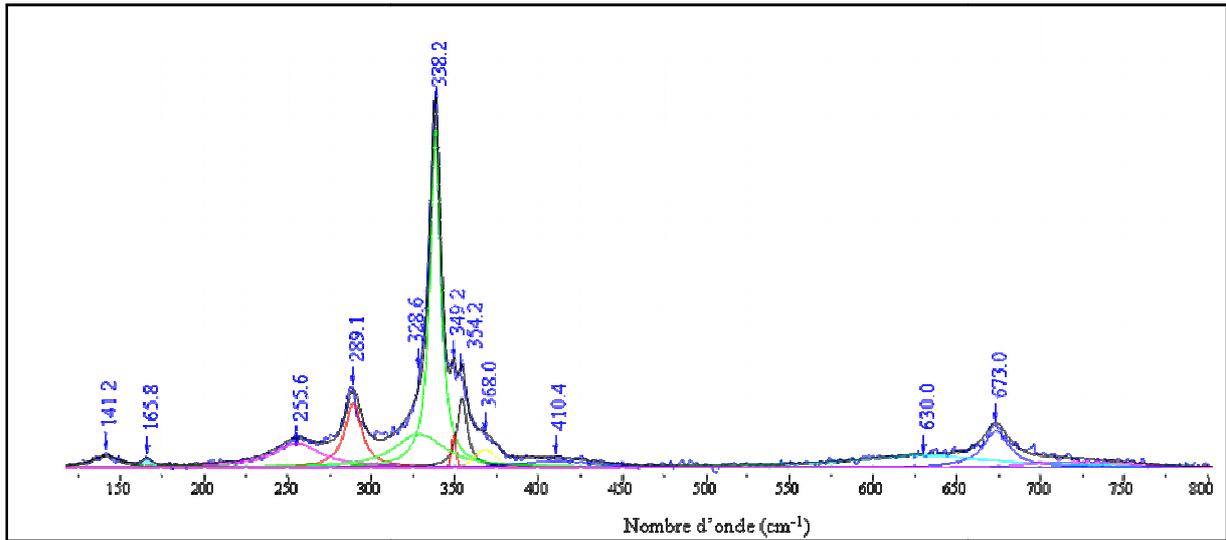


Figure A : Décomposition de spectre Raman de l'échantillon Si10-21

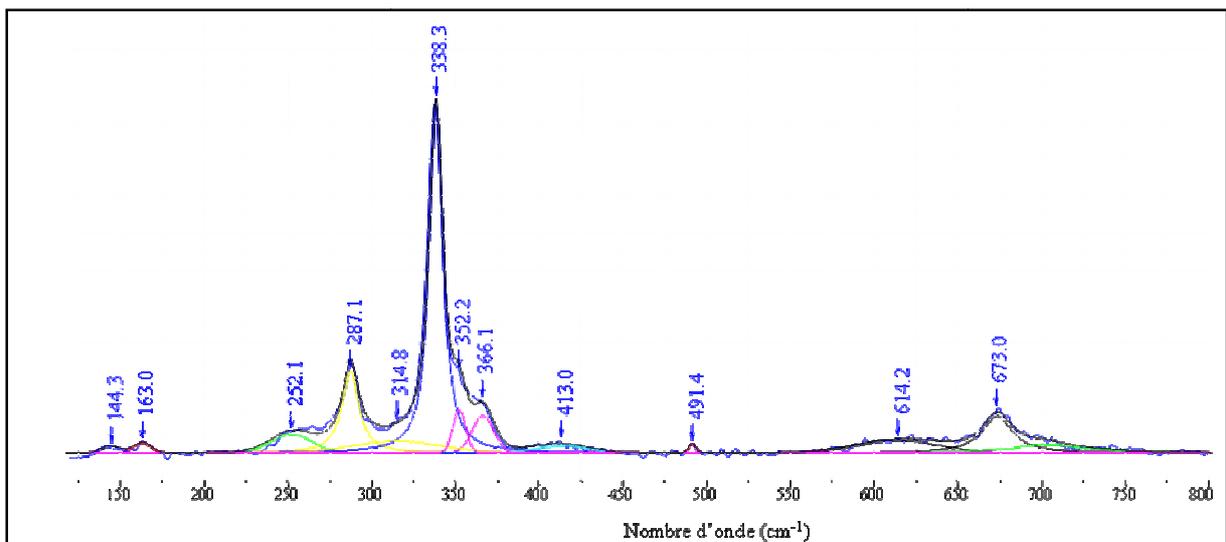


Figure B : Décomposition de spectre Raman de l'échantillon Si20-11

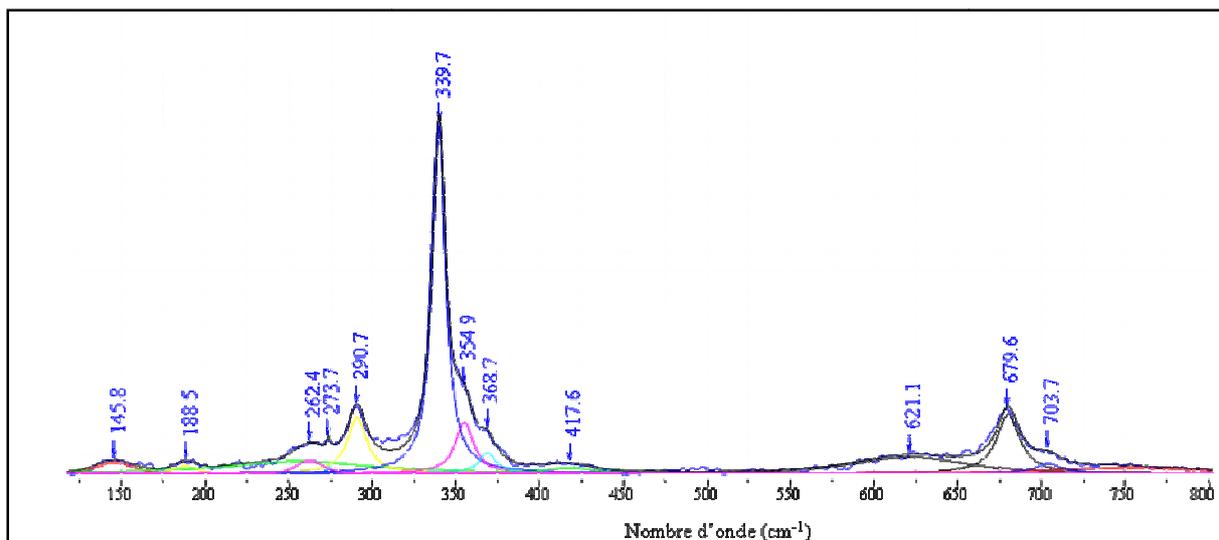


Figure C : Décomposition de spectre Raman de l'échantillon Si25-31

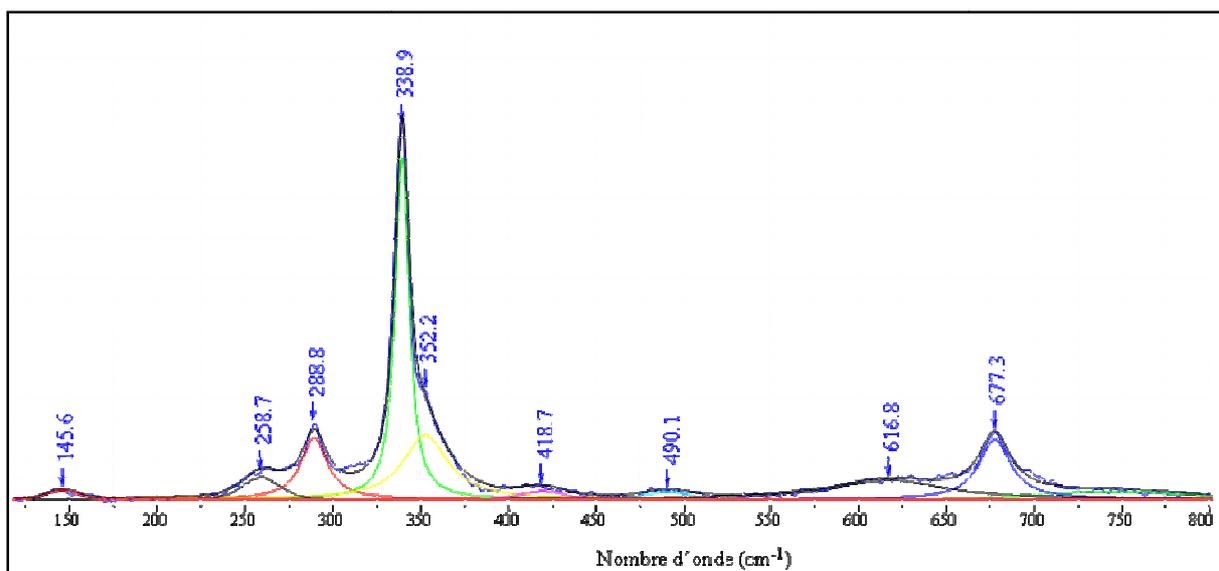


Figure D : Décomposition de spectre Raman de l'échantillon Si30-11

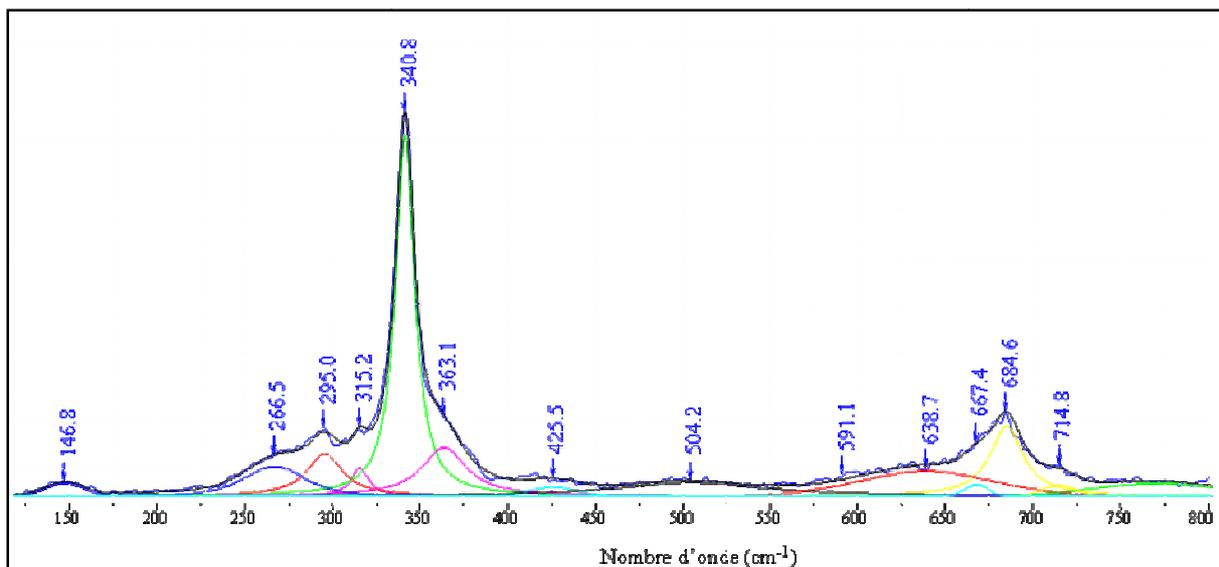


Figure E : Décomposition de spectre Raman de l'échantillon Si35-11

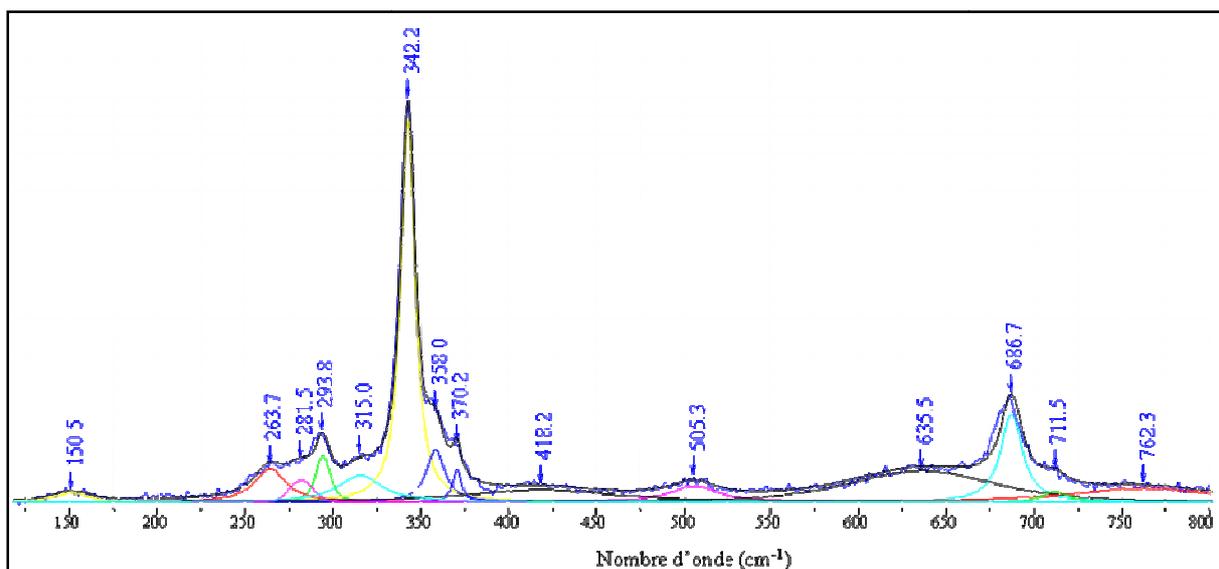


Figure F : Décomposition de spectre Raman de l'échantillon Si40-21

Annexe V-1 : Comment différencier entre une capacité idéale C et une capacité fractale CPE ?

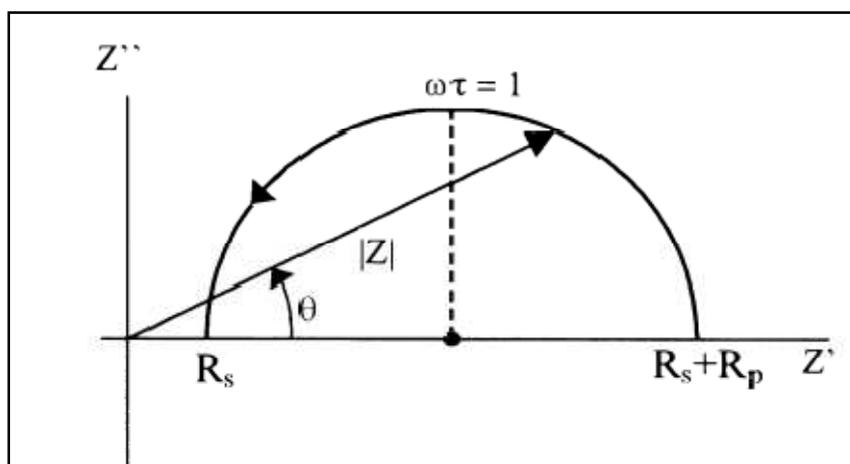


Figure A : Schéma traduisant la réponse d'un circuit $R_s + R_p // C$, le demi-cercle est centré sur l'axe des réels donc il s'agit d'une capacité idéale C

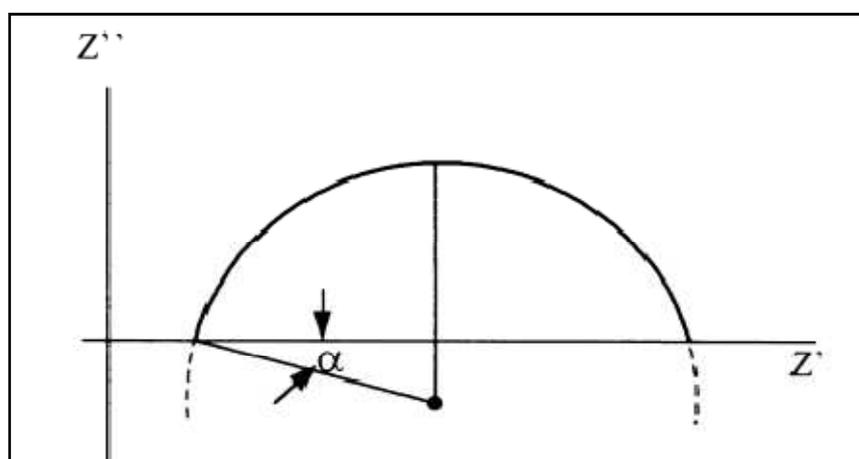
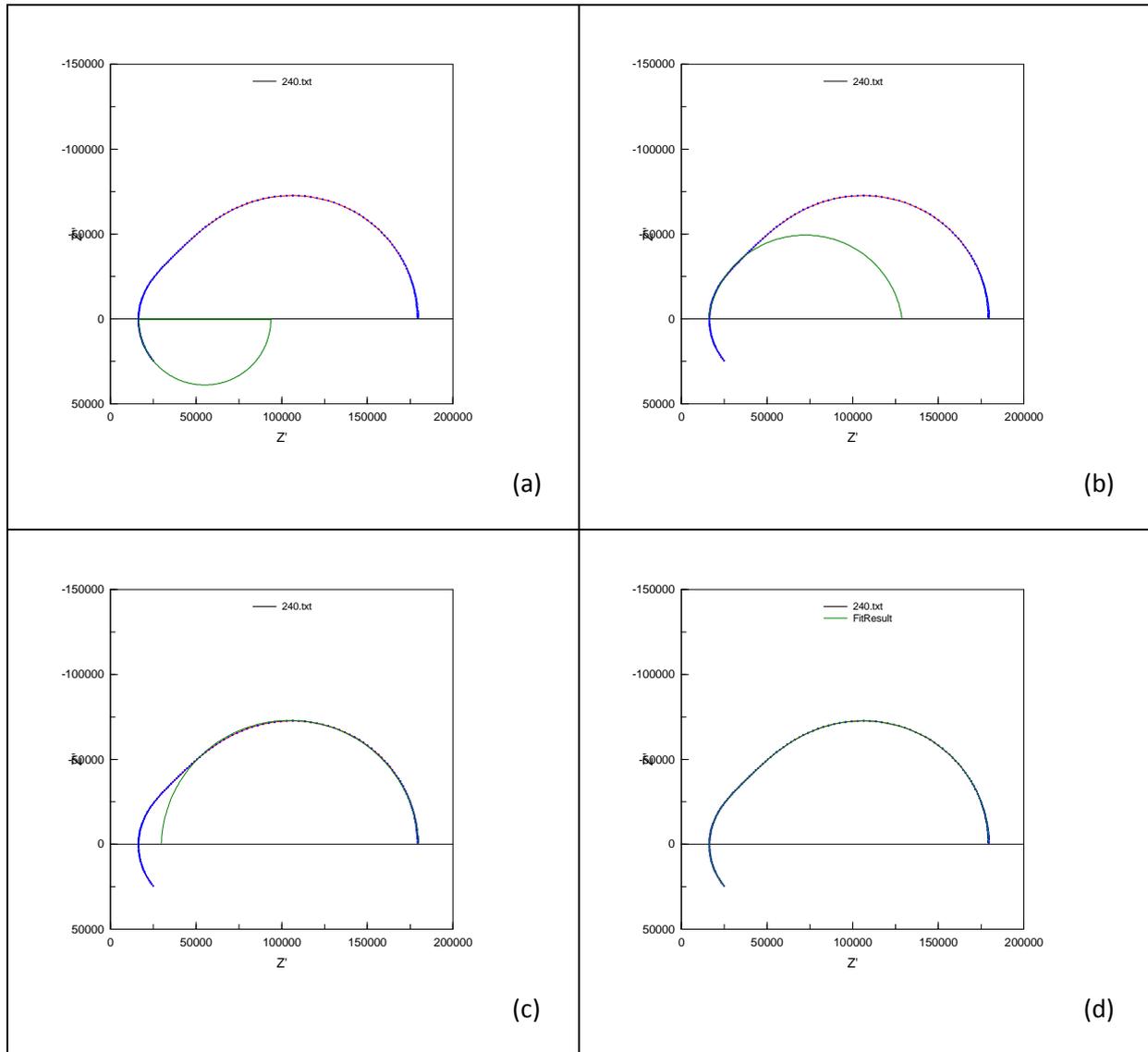


Figure B : Schéma traduisant la réponse d'un circuit $R_s + R_p // CPE$. Le centre l'arc de cercle est situé au dessous de l'axe des réels, il s'agit d'une capacité fractale appelée aussi élément de constante de phase. Cette capacité fractale traduit l'interaction des dipôles au sein du matériau

Annexe V-2 : Simulation par tranche en utilisant le logiciel ZView 2.8d



(a) : Simulation de la partie traduisant R1 en série avec R2//L1 qui expliquent l'effet inductif crée par les fils conducteurs.

(b) : Simulation de la cellule R3//C1 traduisant la réponse des grains.

(c) : Simulation de la cellule R4//CPE1 traduisant la réponse des joints de grains.

(d) : Simulation finale du circuit proposé au composé A0 à T=240K (couleur bleu : courbe expérimentale et la couleur verte est celle théorique.

Résumé :

L'installation de panneaux photovoltaïques connaît une croissance très forte, qui selon les prévisions devrait encore s'accroître à court moyen et long terme. Différentes technologies du photovoltaïques sont souvent réparties par générations, qui reflètent l'état d'avancement de leur recherche et leur arrivée sur le marché. A ce titre, le développement d'une nouvelle génération de cellules photovoltaïques à base de $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$ semble prometteur. Nous nous sommes intéressés dans ce travail d'élargir la famille de ces chalcogénures quaternaires, en faisant la substitution progressive de l'étain par le silicium, ces composés sont nommés CZTSiS. L'analyse par diffraction des rayons RX montrent une transformation structurale dans la série $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$, le remplacement de l'étain par le silicium entraîne une diminution du volume de maille. En outre, les deux composés limites de cette série n'ont pas la même structure cristalline, il se transforme d'une maille quadratique $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ à une maille orthorhombique $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$. Ces résultats ont été confirmés par les études optiques et spectroscopiques, nous a permis de mieux comprendre les phénomènes qui se déroulent avec l'insertion de silicium dans la matrice étudiée. Pour étudier les potentialités de ces nouveaux composés (CZTSiS) comme absorbeurs dans les cellules photovoltaïques, les mesures de la conductivité ont été réalisées utilisant la spectroscopie d'impédance. Ces résultats montrent l'existence de différents modes de conduction.

Mots-clés : Cellules Photovoltaïques. $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$. Diffraction des rayons RX. Études optiques et spectroscopiques. Conductivité.

\$

Abstract:

The installation of solar panels is experiencing strong growth, according to forecasts should still increase short-medium and long term. The different PV technologies are often divided by generations, reflecting the progress of their research and their arrival on the market. As such, the development of a new generation of solar cells based on $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$ looks promising. We sum interested in this work to expand the family of these quaternary chalcogenides, by the gradual substitution of tin by silicon, these compounds are named CZTSiS. The RX analysis showing a structural transformation in the series $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$, the replacement of tin with silicon leads to a reduction in the volume mesh. Furthermore, the two compounds of this group limits do not have the same crystal structure; it changed a quadratic mesh $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ to orthorhombic mesh $\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$. These results were confirmed by optical and spectroscopic, studies allowed us to better understand the processes occurring with the insertion of silicon in the matrix studied. To investigate the potential of these new compounds (CZTSiS) as absorbers in solar cells, conductivity measurements were performed using impedance spectroscopy. These results show the existence of different modes of conduction.

Keywords: Photovoltaic cells. $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$. X-ray diffraction. Optical and Spectroscopic studies. Conductivity.