

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE
MOLECULES, MATIERES ET MATERIAUX EN PAYS DE LA LOIRE (3MPL)

Cristallochimie de composés dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pour des applications photovoltaïques

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Chimie des matériaux
Spécialité : Chimie et sciences des matériaux

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Léo CHOUBRAC

Le 10 juillet 2014, devant le jury ci-dessous

Président	M OUVRARD Guy, Professeur, IMN, Université de Nantes
Rapporteurs	Mme AUDEBRAND Nathalie, Maître de conférences, ISCR, Université de Rennes 1 M ETCHEBERRY Arnaud, Directeur de recherches, CNRS, Université de Versailles St-Quentin
Examineurs	M DELBOS Sébastien, Ingénieur-chercheur, IRDEP M OUVRARD Guy, Professeur, IMN, Université de Nantes M LAFOND Alain, Professeur, IMN, Université de Nantes Mme GUILLOT-DEUDON Catherine, Ingénieur de recherches, IMN, Université de Nantes
Invité	M PARIS Michaël, Ingénieur de recherches, IMN, Université de Nantes

*Directeur de thèse : M LAFOND Alain, Professeur, IMN, Université de Nantes
Co-Encadrante : Mme GUILLOT-DEUDON Catherine, Ingénieur de recherches, IMN, Université de Nantes*

Remerciements :

Je tiens à remercier Alain (Lafond) et Catherine (Guillot-Deudon) : vous avez été de super encadrants, soucieux que tout se déroule bien d'un point de vue scientifique/scolaire mais aussi en dehors ce qui n'est pas moins important. Votre disponibilité et votre souci d'anticiper les choses (autant pour ce projet que pour mon après-thèse) est à l'origine d'un climat agréable et serein qui permet des discussions constructives, de prendre le temps nécessaire pour que les choses soient bien faites, remettre à plat, revenir en arrière, ne pas trop se disperser...

Il fallait certainement ce climat pour recommencer des études synchrotron très chronophages malgré des premiers résultats décevants, ou prendre le temps de peaufiner les synthèses et analyses (composition, Raman) etc etc... C'est dans l'entêtement et le souci du détail que sont venues les réponses : je suis persuadé que souvent nous aurions pu passer à côté de résultats importants s'il avait fallu faire dans l'urgence ou que nous étions passés à de nouveaux échantillons ou de nouvelles analyses sans boucler les choses/aller le plus loin possible (un poil moins d'exigence et on loupait la substitution type B, sans ça comment interpréter RMN et Raman ? Combien de journées à buter sur les maclages plutôt que de chercher des cristaux non maclés ? (pour probablement se rendre compte au synchrotron qu'ils le sont tous, et se retrouver bloqués à ce moment)).

En plus court, je garde un excellent souvenir de ces années en votre compagnie et suis fier d'avoir pu intégrer pendant ces quelques années la « sous-équipe » PVChalco. Si je vous souhaite le meilleur pour la suite ce n'est donc pas qu'une formule de politesse.

J'ai également une pensée très chaleureuse pour Michaël (Paris) : nous avons énormément discuté depuis une grosse année, tu m'as montré une approche différente de l'étude des matériaux et tout le temps consacré à m'expliquer des choses et à confronter les résultats issus de différentes méthodes analyses a permis de rendre l'ensemble bien cohérent. Bref beaucoup de patience, de « pinaillement » et une vision constructive qui ont beaucoup apporté à cette étude. Merci aussi pour ta sympathie et ta disponibilité, je ne manquerai pas de venir te saluer lorsque je repasserai au labo.

Je profite également de cette page pour remercier Stéphane (Jobic) de son implication et son aide précieuse pour la rédaction d'articles, abstracts... Comme pour Alain et Catherine, rien ne t'obligeait à prendre du temps pour discuter avec moi de l'après IMN, relire lettre de motivation CV etc : tu as toujours pris ce temps et j'en suis très reconnaissant, je pense aussi que cela participe grandement au climat serein qui a permis que les choses se déroulent bien.

J'ai pu travailler quelques journées avec Ludovic Arzel, Sylvie Harel, Yves Moëlo, Michel Evain, Xavier Rocquefelte, Jean-Yves Mevellec, Nicolas Stéphent, Luan NGuyen qui ont tous pris le temps de me transmettre au sujet de Raman, de maclages, d'XPS ou d'analyses microsondes etc... Toutes ces plus ou moins brèves collaborations ont permis de faire gagner un temps énorme.

Pour sortir de l'étude de CZTS j'ai passé d'excellents moments ces dernières années dans le bureau avec Mohammed et Pascaline (entre tes performances au chant sur Franky Vincent et tes tirades sanglantes envers Jana ne te stresse pas tant pour tes présentations etc je ne doute pas que tout ce passera bien pour toi), et en dehors avec, Amand, Arnaud, el bresiliana, Jean-Jo, Wilfried, Cédric, P-E, Romain, Angelina, Adèle, Djamel et un certain nombre de personnes que j'oublie à ce moment.

Spéciale dédicace à Gildas : 9 ans après on arrive au bout avec un sacré paquet de souvenirs qui pour des raisons éthiques n'ont malheureusement pas trouvé leur place dans ce document.

I Chapitre introductif

<u>I.1</u>	<u>Introduction générale – contexte de la thèse</u>	3
<u>I.2</u>	<u>Du semi-conducteur à la cellule photovoltaïque</u>	4
<u>I.3</u>	<u>Bref historique de CZTS</u>	7
<u>I.4</u>	<u>Les limites actuelles</u>	8

II Ecart à la stœchiométrie : Substitutions et diagramme de phases

<u>II.1</u>	<u>Etat de l'art – Bibliographie</u>	10
<u>II.1.1</u>	<u>Vers des composés pauvres en cuivre et riches en zinc</u>	10
<u>II.1.2</u>	<u>: Limites des analyses de composition sur couches minces</u>	11
<u>II.1.3</u>	<u>Etude par analyse thermique</u>	13
<u>II.1.4</u>	<u>Approches théoriques</u>	14
<u>II.1.5</u>	<u>Bilan de cet état de l'art</u>	15
<u>II.2</u>	<u>Synthèses</u>	16
<u>II.3</u>	<u>Types de substitution</u>	18
<u>II.3.1</u>	<u>Substitution de cuivre par du zinc (Type A)</u>	18
<u>II.3.2</u>	<u>Echantillons pauvres en cuivre et en étain, substitution de type B</u>	19
<u>II.3.3</u>	<u>Substitution de cuivre ou de zinc par de l'étain</u>	19
<u>II.3.4</u>	<u>Substitution de zinc par du cuivre</u>	20
<u>II.3.5</u>	<u>Substitution de zinc par du cuivre et de l'étain : Echantillons riches en cuivre et en étain</u>	20
<u>II.3.6</u>	<u>Combinaisons de substitutions et classification des échantillons</u>	21
<u>II.4</u>	<u>Vers un diagramme de phase – stratégie de recherche des limites</u>	22
<u>II.4.1</u>	<u>Représentation des compositions – diagramme pseudo-ternaire</u>	22
<u>II.4.2</u>	<u>Détermination de l'aire d'existence des composés CZTS pour des composés pauvres en cuivre et riches en zinc</u>	23
<u>II.4.3</u>	<u>Les composés riches en Etain</u>	30
<u>II.4.4</u>	<u>Composés riches en cuivre</u>	30
<u>II.4.5</u>	<u>Comment obtenir un échantillon pauvre en cuivre et riche en zinc de la composition souhaitée ?</u>	31
<u>II.5</u>	<u>Conclusion</u>	34

III Etude structurale par diffraction des rayons X

<u>III.1</u>	<u>Description des structures</u>	35
<u>III.1.1</u>	<u>Description des structures : kèsterite ordonnée et stannite</u>	35
<u>III.1.2</u>	<u>Kèsterite ordonnée et kèsterite désordonnée</u>	37
<u>III.2</u>	<u>Etude des composés CZTS par DRX au laboratoire</u>	39
<u>III.2.1</u>	<u>Qu'attendre de la DRX conventionnelle sur poudre ?</u>	39
<u>III.2.2</u>	<u>Etude par DRX sur poudre –Evolution des paramètres de maille</u>	41
<u>III.2.3</u>	<u>La diffraction des rayons X sur monocristal</u>	43
<u>III.3</u>	<u>La DRX en conditions résonantes</u>	51
<u>III.3.1</u>	<u>DRX en conditions anormales sur poudre :</u>	52
<u>III.3.2</u>	<u>DRX en conditions anormales sur monocristal</u>	58
<u>III.4</u>	<u>En résumé</u>	65

IV Méthodes spectroscopiques

<u>IV.1</u>	<u>RMN du solide</u>	66
<u>IV.1.1</u>	<u>Généralités sur la RMN</u>	67
<u>IV.1.2</u>	<u>Signatures RMN des différents types de défauts</u>	72
<u>IV.1.3</u>	<u>Etude par RMN de l'organisation des défauts</u>	95
<u>IV.2</u>	<u>Spectroscopie RAMAN</u>	103
<u>IV.2.1</u>	<u>Introduction : Que peut-on apprendre par RAMAN d'un échantillon inconnu ?</u> 103	
<u>IV.2.2</u>	<u>Conditions habituelles (514 nm)</u>	105
<u>IV.2.3</u>	<u>Conditions résonantes (785 nm)</u>	111
<u>IV.3</u>	<u>Spectroscopie XPS</u>	118
<u>IV.3.1</u>	<u>Introduction</u>	118
<u>IV.3.2</u>	<u>Observations</u>	118

V Les composés sélénisés

<u>V.1</u>	<u>Synthèses</u>	121
<u>V.1.1</u>	<u>Synthèse par voie solide</u>	121
<u>V.1.2</u>	<u>Synthèse en sels fondus</u>	122
<u>V.2</u>	<u>Substitutions et diagramme des phases pauvres en cuivre et riches en zinc</u>	122
<u>V.2.1</u>	<u>Rappel préalable sur les sulfures</u>	122
<u>V.2.2</u>	<u>Comparaison sulfures-séléniures</u>	122
<u>V.3</u>	<u>Structure cristallographique des composés sélénisés</u>	123
<u>V.3.1</u>	<u>Composés stœchiométriques</u>	123
<u>V.3.2</u>	<u>Echantillons non stœchiométriques</u>	131

VI Conclusion

<u>VI.1</u>	<u>Rappel des principaux résultats</u>	133
<u>VI.1.1</u>	<u>Substitutions et diagrammes de phases</u>	133
<u>VI.1.2</u>	<u>Structures et synthèse</u>	133
<u>VI.2</u>	<u>Confrontation de résultats obtenus par différentes méthodes d'analyse</u>	134
<u>VI.2.1</u>	<u>Retour vers le photovoltaïque</u>	135
<u>VI.3</u>	<u>Perspectives</u>	139
<u>VI.3.1</u>	<u>Suite de l'étude de composés sous forme de poudre</u>	139
<u>VI.3.2</u>	<u>Vers l'étude structurale de CZTS déposé en couches minces avec des techniques de laboratoire</u>	140

VII Références bibliographiques : 142-147

VIII Annexes

<u>VIII.1</u>	<u>Annexe A : Calculs d'équilibre des charges et taux de lacunes</u>	147
<u>VIII.2</u>	<u>Annexe B : Méthodologie des mesures de composition par EDX et microsonde</u> 148	
<u>VIII.3</u>	<u>Annexe C : Calculs d'énergie de formation et des paramètres RMN</u>	149
<u>VIII.4</u>	<u>Annexe D : Spectroscopie Raman, conditions expérimentales</u>	150
<u>VIII.5</u>	<u>Annexe E : Publications de résultats présentés dans cette thèse</u>	151

I Chapitre introductif

I.1 Introduction générale – contexte de la thèse

L'utilisation de l'énergie photovoltaïque comme source de production électrique est en forte augmentation depuis plus d'une décennie, à tel point qu'elle est depuis 2011 la source d'électricité la plus installée chaque année dans l'union européenne (Figure 1).¹ Il faut néanmoins nuancer ce point par le fait que l'électricité d'origine photovoltaïque ne représente qu'une part très faible de l'électricité produite dans le monde (0.06 % en 2009²). Bien qu'on ne puisse pas raisonnablement envisager une électricité tout-photovoltaïque, de nombreuses études prévoient une augmentation très forte de cette part dans les décennies à venir (14.7 GWc étaient installés en 2008 dans le monde, les prévisions pour 2050 sont de l'ordre de 1500 à 2500 GWc³⁻⁵). Si la technologie dite de première génération à base de silicium est amenée à continuer de dominer le marché et est basée sur un élément abondant et non toxique, il existe un marché pour les cellules solaires dites en couches minces, aujourd'hui basées soit sur le diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium $Cu(In,Ga)Se_2$ (appelé par la suite CIGS) soit sur le tellure de cadmium (CdTe). Les réserves et les volumes de production de l'indium ou du tellure pourraient être insuffisants pour couvrir une importante augmentation de la demande (Tableau 1), sans compter une possible concurrence avec d'autres filières (par exemple certaines technologie d'écrans plats ou tactiles utilisent des oxydes transparents conducteurs contenant de l'indium). Ainsi, l'approvisionnement de la filière CIGS en indium et de la filière CdTe en tellure pourrait poser problème dans les décennies à venir.^{6,7}

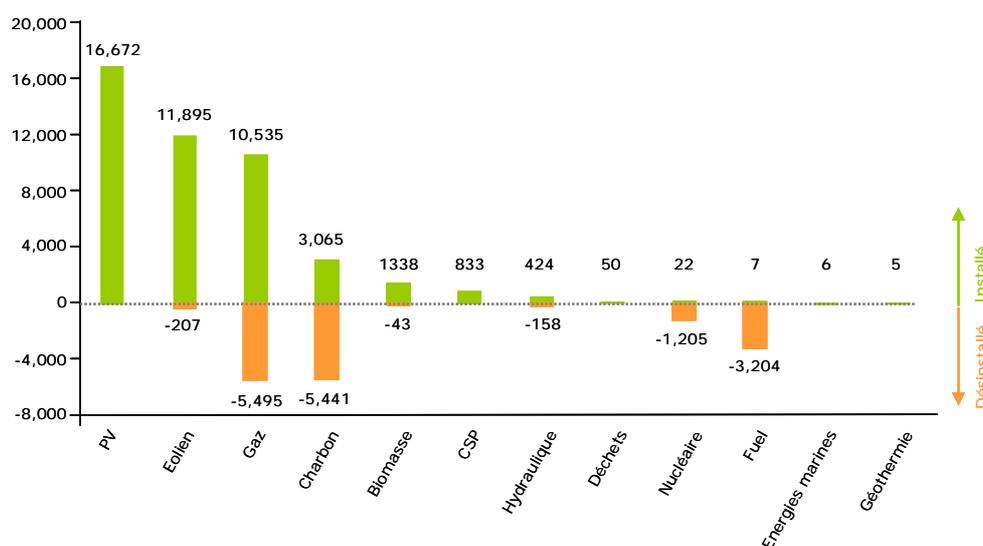


Figure 1 : Puissances installées par source d'électricité dans l'UE durant l'année 2012 (MWc)¹

Tableau 1 : Réserves et production d'indium et de tellure^{5,8}

	Tonnes nécessaires par GWc photovoltaïque	Production annuelle (en tonnes)	Nombre d'années de réserves exploitables au rythme de production actuel
Te	47	475	45
In	20	600	22

Dans ce contexte, il paraît judicieux de développer un nouveau matériau pour les panneaux photovoltaïques en couches minces basé sur des éléments à l'approvisionnement plus pérenne à long terme. C'est cette réflexion qui est à l'origine du projet ANR NovACEZ (Nouveaux Absorbants chalcogénures à base de Cuivre, d'Etain et Zinc pour le photovoltaïque en couches minces) dans lequel s'inscrit cette thèse.

1.2 Du semi-conducteur à la cellule photovoltaïque

Note préalable : le fonctionnement décrit ici est valable pour les cellules photovoltaïques dites de première génération (à base de silicium cristallin) et en couches minces à base de CdTe, CZTS (CZTS représente les composés dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) et CIGS. D'autres technologies telles que les cellules à colorants, à porteurs chauds, à quantum dots ou encore à base de polymère conducteur ont des principes de fonctionnement différents.

Une cellule photovoltaïque fonctionnelle est un dispositif capable d'absorber la lumière pour créer des paires électrons-trous, puis de faire migrer ces charges vers deux extrémités différentes afin de les évacuer dans un circuit extérieur. La première étape consiste en l'absorption d'un photon lumineux d'énergie au moins égale au gap du matériau : un électron de la bande de valence peut ainsi être promu dans la bande de conduction ce qui permet son déplacement dans le matériau. Sans précaution particulière, les électrons et les trous s'attirent et se recombinent spontanément : il faut donc un champ électrique pour tenir ces charges séparées. Ce rôle est rempli par la jonction p-n : un semi-conducteur dit de type p (pour positif, car déficitaire en électrons, le type de porteurs majoritaires y est donc le trou chargé positivement) est mis en contact avec un semi-conducteur de type n (pour négatif, car riche en électrons qui y sont les porteurs majoritaires) : il en résulte une diffusion des électrons de la couche n vers la couche p, créant un champ électrique qui repousse les électrons photo-induits vers la couche n, et les trous vers la couche p. Des contacts sont établis aux extrémités de ces couches, permettant la circulation des charges vers un circuit extérieur (Figure 2).

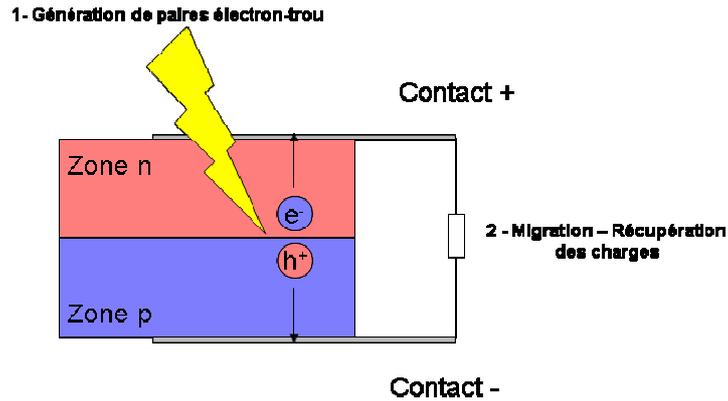


Figure 2 : Schéma de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque en silicium ou en couches minces.

La première génération de cellules photovoltaïques est celle utilisant le silicium, qui comporte 4 électrons de valence : les zones p et n sont obtenues en substituant une faible portion de silicium par des éléments à 3 et 5 électrons de valence respectivement (typiquement du bore et du phosphore). Cette technologie permet d'atteindre des rendements de 25.0 % en laboratoire.^{9,10} La deuxième génération est celle dite des couches minces, car elles utilisent une quantité de matériau beaucoup plus faible (de 1 à 5 microns d'épaisseur contre environ 200 pour les cellules à base de silicium cristallin). Les cellules en couches minces ont notamment pour avantage de pouvoir être flexibles et de moins perdre en rendement lorsque la température augmente. Les deux filières à un stade commercial sont le CdTe et le CIGS : ces deux matériaux sont de type p, un autre de type n (généralement du CdS) est donc utilisé pour la seconde partie de la jonction p-n. Les rendements records à cette date (2014) sont respectivement 20.4 et 20.9%.^{11,12} D'autres technologies existent également : à base de silicium amorphe ou de composés organiques, mais leur fonctionnement ne peut être décrit par le simple modèle de la jonction p-n.

Dans cette thèse le matériau étudié est appelé CZTS et représente les composés dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Il est également utilisé dans des cellules solaires en couches minces, qui ont la même constitution que les cellules à base de CIGS (Figure 3). Ce matériau a l'avantage de combiner les propriétés suivantes :

- Basé uniquement sur des éléments abondants, non toxiques et bon marché
- Fort coefficient d'absorption de la lumière visible¹³ (permet d'utiliser une épaisseur faible de matériau)
- Un gap (largeur de bande interdite) qui est compris entre 1.0 et 1.5 eV selon le rapport soufre/sélénium (plus la quantité de soufre est importante plus le gap augmente).¹⁴⁻¹⁶

La valeur du gap (largeur de la bande interdite) est un paramètre très important pour obtenir des cellules solaires efficaces, car c'est elle qui fixe le rendement thermodynamique maximum, donné par la courbe de Queisser-Schockley (Figure 4).¹⁷ Pour obtenir des rendements compétitifs il faut donc utiliser un matériau ayant un gap compris entre environ 0.9 et 1.6 eV, critère que remplissent les composés CZTS.

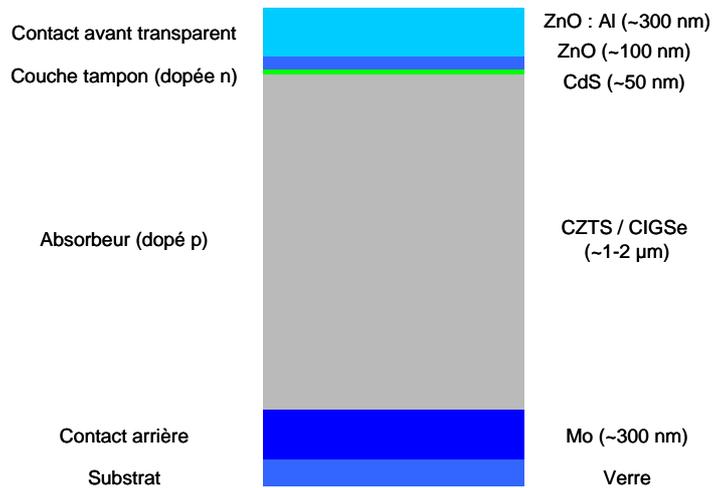


Figure 3 : Schéma d'une cellule solaire en couches minces à base de CIGS ou CZTS.

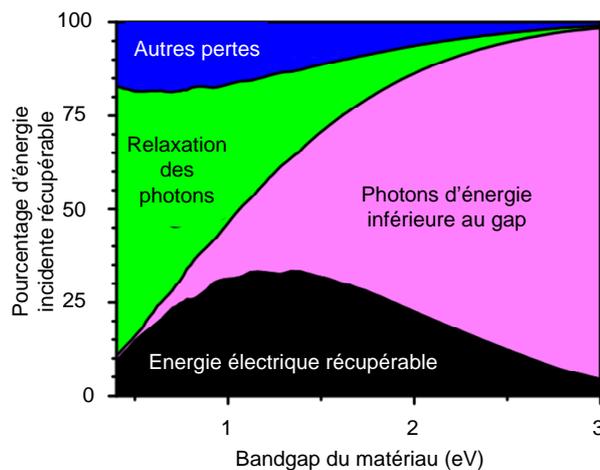


Figure 4 : Efficacité maximale d'une cellule photovoltaïque en fonction de son gap sous AM 1.5.

Le gap ne doit pas être trop élevé car les photons d'énergie inférieure au gap ne peuvent promouvoir des électrons dans la bande de conduction. A l'inverse, une partie de l'énergie des photons d'énergie supérieure au gap est perdue (relaxation, en vert). Le compromis idéal se trouve autour de 1.35 eV.

AM 1.5 désigne les conditions d'illumination : l'irradiation du soleil au sol en prenant en compte la position moyenne du soleil dans le ciel au cours d'une année. Le fait que les courbes ne sont pas lisses provient de ces conditions puisque l'atmosphère absorbe une grande partie des photons de certaines énergies.

Plus en détail, le rendement d'une cellule solaire est déterminé par une mesure courant-tension J-V (Figure 5) sous une illumination simulant le spectre solaire avec une puissance surfacique de 1000 W/m².

Le rendement est $\eta = P_{\text{produite}} / P_{\text{incidente}}$, avec $P_{\text{produite}} = V_{\text{OC}} \times J_{\text{SC}} \times \text{FF}$, et $P_{\text{incidente}}$ pris pour une densité de 1000 W/m^2 et ramené à la surface de la cellule.

V_{OC} est la tension de circuit ouvert, déterminée pour $J = 0$, J_{SC} est le courant de court-circuit, déterminé pour $V = 0$ et FF (facteur de forme ou fill factor) est le rapport entre $V_{\text{OC}} \times J_{\text{SC}}$ et la puissance maximale produite par la cellule, soit $\text{FF} = (J_{\text{max}} \times V_{\text{max}}) / (J_{\text{SC}} \times V_{\text{OC}})$ (Figure 5).

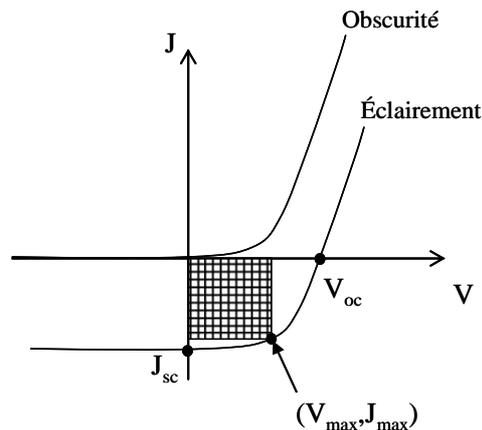


Figure 5 : Caractéristiques courant-tension d'une cellule photovoltaïque dans l'obscurité et sous éclairement.

La partie hachurée représente la puissance maximale produite par la cellule, le rapport entre son aire et le produit $V_{\text{OC}} \times J_{\text{SC}}$ permet de déterminer le facteur de forme. Figure d'après la thèse de Marc Souilah.¹⁸

1.3 Bref historique de CZTS

Les premières publications sur les composés $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ datent de la fin des années 1970 : une partie concernait la synthèse¹⁹⁻²¹ et la détermination des propriétés physiques^{22,23} (essentiellement les propriétés électriques et magnétiques) des composés $\text{Cu}^{\text{I}}_2 \text{B}^{\text{II}} \text{C}^{\text{IV}} \text{X}^{\text{VI}}_4$ dont font partie les composés dérivés de CZTS et l'autre partie s'intéressait à la détermination structurale des minéraux naturels kesterite et stannite, de composition $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$.^{24,25}

Le début de l'étude de CZTS pour des applications photovoltaïques concernait uniquement le matériau à base de soufre : des études ont d'abord eu pour but de le déposer en couches minces par pulvérisation cathodique,²⁶ puis d'en déterminer la valeur du gap et du coefficient d'absorption.²⁷⁻²⁹ L'étude du lien entre composition chimique et performances photovoltaïques a permis de porter les rendements à 6.7 %³⁰⁻³² et surtout de déterminer que seules les compositions plus pauvres en cuivre et riches en zinc que la composition stoechiométrique $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ permettent d'obtenir des rendements photovoltaïques significatifs.³³ Les méthodes de synthèse et de dépôt se sont ensuite multipliées et d'autres éléments utilisés (généralement sélénium en substitution totale ou partielle du soufre, parfois

germanium à la place de l'étain³⁴). Aujourd'hui au moins une vingtaine d'équipes d'organismes différents ont obtenu des cellules avec des rendements supérieurs à 6 %, en utilisant de très nombreuses méthodes de dépôt aussi bien sous vide qu'à pression ambiante, et par des voies de synthèses multiples.³⁵ Le record actuel est de 12.6 %, ³⁶ grâce à une méthode de dépôts successifs par spin-coating de solutions d'hydrazine comportant les précurseurs binaires Cu₂S, SnSe, ZnSe, ainsi que des chalcogènes S et Se purs. Ces dépôts sont ensuite recuits autour de 540 °C.^{37,38}

1.4 Les limites actuelles

La meilleure cellule solaire actuelle à base de CZTSSe a un rendement de 12.6 % et un gap de 1.13 eV, alors que le rendement théorique maximum pour ce gap est proche de 32 % (Figure 4). La comparaison avec une cellule solaire à base de CIGS de très bonne performance (20.3 %¹²) et de même gap (1.14 eV rapporté) montre que les densités de courant obtenues sont très proches (35.2 et 35.7 mA.cm⁻² pour CZTSSe et CIGS respectivement) et le facteur de forme légèrement meilleur pour la cellule CIGS (77.7 contre 69.8 %). La principale différence concerne la tension de circuit ouvert : 730 mV pour CIGS contre seulement 513 mV pour CZTSSe. Au delà de cette cellule record il est admis que la principale perte dans ces cellules concerne la tension de circuit ouvert.^{39,40} Des recombinaisons dans l'absorbeur et aux interfaces sont à l'origine de cette faible valeur de V_{OC} en comparaison au gap ou à ce qui est observé sur les cellules CIGS. Les recombinaisons dans l'absorbeur sont en partie dues à des fluctuations de bandgap induites par du désordre structural et des inhomogénéités de compositions. Les recombinaisons aux interfaces sont essentiellement concentrées sur l'interface absorbeur-couche tampon et principalement la conséquence d'un alignement non optimal des structures de bandes des différents matériaux.^{39,41-45}

Les liens entre ces propriétés physiques et la chimie de CZTS sont très méconnus : les compositions utilisées (rapports de cation Cu/(Zn+Sn), Zn/Sn, et proportion S/Se) ont été déterminées empiriquement,^{33,37} la couche tampon utilisée est presque toujours CdS (bien que l'emploi d'autres matériaux pourrait comporter des avantages suivant le gap et donc le rapport S/Se de l'absorbeur⁴⁶), et le contact arrière est généralement en molybdène malgré des réactions délétères à l'interface Mo/CZTS.⁴⁷⁻⁴⁹

Le cahier des charges chimique de l'absorbeur CZTS idéal est donc mal défini et établi essentiellement à partir de données empiriques. Le fait que des écarts à la stœchiométrie de type pauvre en cuivre et riche en zinc soient requis pour l'application photovoltaïque montre pourtant le rôle essentiel des propriétés cristalochimiques du matériau pour cette application.

Le but de cette thèse est donc d'étudier les composés dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ afin de formuler des hypothèses sur les liens entre leurs structures et leurs propriétés pour l'application envisagée. Cela nécessite de préparer un grand nombre d'échantillons et de déterminer précisément leur composition afin d'établir un diagramme de phase. Seule la structure du composé stœchiométrique $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ étant référencée dans la littérature, il faudra ensuite déterminer l'impact sur la structure des écarts à la stœchiométrie.

NB : Le terme « écarts à la stœchiométrie » est souvent utilisé dans cette thèse. Il faut le comprendre comme composition différente de $\text{Cu}_2\text{ZnSnQ}_4$, où Q représente le chalcogène qui peut être du soufre, du sélénium, ou un mélange des deux.

II Ecart à la stœchiométrie : Substitutions et diagramme de phases.

Comme indiqué dans le chapitre d'introduction, les composés CZTS qui donnent les meilleurs rendements photovoltaïques sont déficitaires en cuivre et excédentaires en zinc par rapport à la composition stœchiométrique $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.^{33,50,51} Pour cette raison, ce sont les composés avec ce type de composition qui ont été étudiés de manière plus approfondie. La substitution d'une partie du soufre par du sélénium permet aussi d'obtenir de meilleures performances.⁵² Ainsi, des composés séléniés (CZTSe) ont été synthétisés afin d'être comparés aux composés sulfures (CZTS) (voir partie V).

Remarque : toutes les compositions seront décrites relativement à celle du composé $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ appelé stœchiométrique. Par exemple pauvre en cuivre et riche en zinc, correspond à une formule (toujours ramenée à 4 atomes de soufre) $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{Sn}_z\text{S}_4$ avec $x < 2$ et $y > 1$.

II.1 Etat de l'art – Bibliographie

II.1.1 Vers des composés pauvres en cuivre et riches en zinc

Les premières références de l'utilisation de composés dérivés de CZTS pour des cellules solaires datent de 1988.²⁹ Les premiers travaux ont essentiellement porté sur la mise en forme des couches minces (homogènes en épaisseur, denses, sans court-circuit, et en limitant les phases secondaires).⁵³ Une fois la qualité des couches suffisante, le nombre d'équipes travaillant sur ce matériau a fortement augmenté, et l'influence de la composition de l'absorbeur sur les propriétés a été étudiée. Une étude utilisant des cellules solaires en couches minces préparées par pulvérisation cathodique a notamment permis de déterminer que les ratios de cations optimaux pour les composés sulfurés (CZTS) sont compris dans les intervalles suivants : $0.75 < \text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) < 0.95$ et $1.1 < \text{Zn}/\text{Sn} < 1.3$.³³

La meilleure efficacité des composés pauvres en cuivre et riches en zinc s'est par la suite confirmée : les cellules qui ont des rendements significatifs ($> 5\%$, et notamment la cellule record à 12.6% ³⁶) possèdent toutes cette caractéristique quelque soit la méthode de synthèse/dépôt, et que ce soit pour des composés CZTS, CZTSe ou CZTSSe.^{35,39,50} (Voir Figure 6)

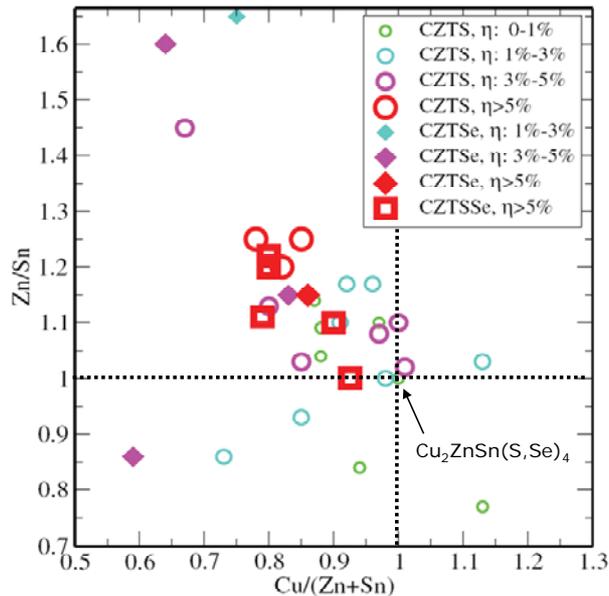


Figure 6 : Rendements de cellules obtenues par différentes voies en fonction de leur composition. Figure originale par Chen et al.⁵¹

Ces résultats semblent montrer qu'il est possible d'obtenir des composés dérivés de CZTQ avec des écarts à la stœchiométrie (compositions différentes de Cu_2ZnSnQ_4 ; S peut être aussi bien du soufre, du sélénium ou un mélange des deux), et que ces écarts jouent un rôle majeur dans les performances photovoltaïques.

La connaissance de l'origine de ces écarts à la stœchiométrie et de leur impact sur la structure et les propriétés du matériau est donc nécessaire au développement de CZTS pour l'application photovoltaïque. Ce constat est à l'origine de la participation du laboratoire au programme ANR Novacez dans lequel le rôle de l'IMN est de mener une étude cristallographique de ce matériau, afin de mieux connaître sa structure et son diagramme de phases. Cette thèse s'inscrit dans le cadre de ce programme de recherches.

II.1.2 : Limites des analyses de composition sur couches minces

Les informations concernant la composition des échantillons sont toutefois à prendre avec précautions. En effet, les compositions rapportées correspondent généralement à la composition moyenne d'une couche mince, or la présence de phases secondaires est systématiquement signalée, et l'homogénéité de composition de la phase CZTQ en surface et en épaisseur est rarement évaluée.

Ce mélange de phases est source d'ambiguïtés sur la composition réelle de la phase CZTQ. En effet, si on s'intéresse seulement à la composition moyenne, plusieurs configurations sont

indifférentiables. Par exemple, les trois cas ci-dessous correspondent aux mêmes rapports de cations ($\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.95$ & $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.11$) :

- Cas A : Mélange de deux composés : 90% $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ + 10% ZnS
- Cas B : Echantillon monophasé et homogène : 100% $\text{Cu}_{1.95}\text{Zn}_{1.08}\text{Sn}_{0.97}\text{S}_4$
- Cas C : Mélange de grains de CZTS de composition inhomogène : 50% $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ + 50% $\text{Cu}_{1.9}\text{Zn}_{1.16}\text{Sn}_{0.94}\text{S}_4$

Deux phénomènes sont à l'origine de l'apparition de phases secondaires :

Le premier est un départ d'étain et de sulfure/séléniure d'étain sur la face avant lors de la phase de recuit.^{47,54,55} Des moyens d'éviter ou de limiter ce départ d'étain existent (recuits sous atmosphère enrichie en Sn/SnS, ou en milieu clos) mais ne sont pas systématiquement utilisés.

Le second phénomène est une décomposition de CZTS/CZTSe en binaires CuS/Se, ZnS/Se et SnS/Se au contact du molybdène sur lequel ils sont généralement déposés.^{48,49}

Même en disposant d'un absorbeur dépourvu d'impuretés, et de composition homogène tant en surface qu'en épaisseur, la complexité de la structure de la cellule solaire (avec la présence de MoQ_2 en face arrière, et de CdS ou Zn(O,S) en face avant – voir Figure 3) ajoute encore de l'incertitude quand à la composition réelle de la phase CZTQ car il est difficile d'attribuer le taux de zinc ou de soufre à la phase d'intérêt ou à un matériau d'une autre couche de la cellule. Enfin, lors des analyses EDX les raies L du molybdène et les raies K du soufre se recouvrent, ce qui complique encore la détermination précise du taux de soufre. Tous ces phénomènes font que les incertitudes sont trop importantes pour mettre en évidence des lacunes cationiques dans la structure via le rapport $(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn})/\text{S}$ ou pour valider la précision des mesures via le calcul de l'équilibre des charges (voir annexe A).

Afin de ne pas rencontrer ces problèmes, les matériaux préparés ont été synthétisés par voie solide, ce qui a permis d'obtenir des échantillons monophasés. Pour les échantillons qui contiennent des impuretés, la taille des grains est suffisamment importante pour pouvoir cibler uniquement la phase CZTS lors de mesures de composition par EDX ou WDS. Enfin, une stratégie d'analyse inspirée de celle utilisée en minéralogie est utilisée dans cette étude afin de corriger d'éventuels artefacts d'analyse par EDX, WDS et microsonde (voir annexe B).

II.1.3 Etude par analyse thermique

Dans cette partie (II.1.3) et la suivante (II.1.4), la bibliographie présentée est seulement celle qui concerne les sulfures. La littérature concernant les séléniures est beaucoup moins abondante et n'apporte pas d'information supplémentaire concernant les types de substitutions et le diagramme de phases.

Une étude des phases existantes dans le système $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{SnS}_2$ est disponible,⁵⁶ elle a été réalisée à partir de composés préparés par voie solide et étudiés par analyse thermique différentielle. Le protocole est le suivant :

Dans un premier temps des poudres des éléments purs cuivre, zinc, étain et soufre sont mélangées dans différentes proportions et scellées dans des tubes sous vide. Le tube est alors chauffé directement à l'aide d'un chalumeau gaz-oxygène pendant quelques minutes. Cette phase de synthèse est suivie d'un recuit à 670 K pendant une durée non précisée (probablement plusieurs jours pour ce type de synthèse). Les diagrammes de phases de différentes sections du diagramme pseudo ternaire $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{SnS}_2$ sont obtenus en analysant les échantillons obtenus par analyse thermique différentielle (jusqu'à 1500 K). La conclusion de cette étude est que seuls de très faibles écarts à la composition stœchiométrique $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sont possibles (3% molaire de chaque élément à 670 K- voir Figure 7).

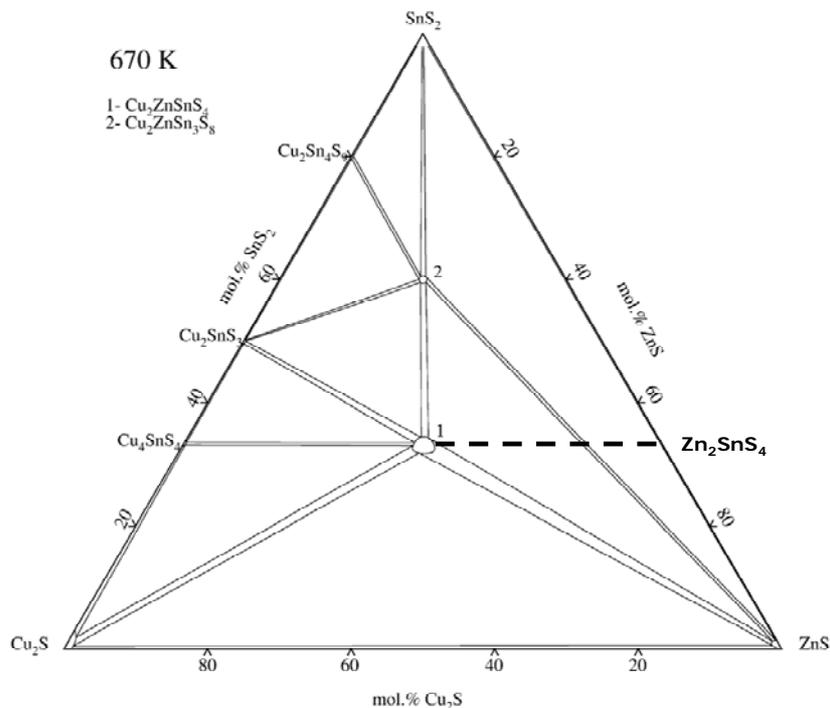


Figure 7 : Diagramme de phases selon Olekseyuk et al⁵⁶

La petite zone centrale notée (1) indique le domaine des écarts à la stœchiométrie $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ selon cette étude. Le segment en pointillés correspond à des écarts à la stœchiométrie de type pauvre en cuivre et riche en zinc qui n'ont pas été étudiés.

Plusieurs raisons nous amènent à penser que ces résultats pourraient être incomplets :

- Bien que le nombre d'échantillons préparés soit très important (210), certaines sections du diagramme n'ont pas été étudiées, dont notamment la section $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4 - \text{Zn}_2\text{SnS}_4$ (voir Figure 7) (où Zn_2SnS_4 est un composé hypothétique). Or cette section correspond à des composés pauvres en cuivre et riches en zinc, dont l'existence est fortement suggérée dans des études portant sur des cellules photovoltaïques.
- Le chauffage direct au chalumeau fait monter la température très rapidement, or une montée en température lente (ou avec des paliers) permet de former d'abord les binaires métal-soufre, qui ensuite réagissent entre eux. Le chemin réactionnel est donc probablement différent de celui qui se produit dans conditions utilisées pour la préparation de couches minces ou lors des synthèses par voie solide réalisées pour cette thèse, ce qui peut empêcher de mener aux mêmes phases.
- La température maximale pendant la synthèse (lors du chauffage au chalumeau) n'est atteinte que pendant quelques minutes, ce qui semble très court pour atteindre l'équilibre thermodynamique.

De plus, la question de la stabilité de ces phases se pose : en effet le chauffage direct au chalumeau peut mener à des phases qui ont des structures ou des compositions qui ne sont pas accessibles avec des conditions de synthèse telles que celles utilisées pour la production de couches minces. Certaines phases présentées dans cette étude comme par exemple $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$ n'ont d'ailleurs pas pu être obtenues avec nos conditions de synthèse, qui utilisent pourtant une température supérieure à celle utilisée pour la formation de couches minces.

II.1.4 Approches théoriques

Remarque préalable : Quand un atome de nature Y est remplacé par un atome de nature X, la notation X_Y est utilisée. Ainsi Zn_{Cu} correspond au remplacement d'un atome de cuivre par un atome de zinc, et V_{Cu} correspond à une lacune de cuivre. Ainsi le complexe de défauts ($V_{\text{Cu}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}$) correspond au remplacement de deux atomes de cuivre par un atome de zinc, accompagné de l'apparition d'une lacune sur l'un des 2 sites libéré par le cuivre.

Au début de cette thèse, plusieurs équipes avaient publié des résultats de calculs effectués sur des composés CZTS afin de déterminer les énergies de formation de différents défauts, isolés ou regroupés en complexes de défauts.⁵⁷⁻⁶⁰ Ces études rapportent notamment que les

complexes de défauts ($V_{Cu} + Zn_{Cu}$) et ($Zn_{Sn} + 2Zn_{Cu}$) ont des énergies de formation suffisamment faibles pour pouvoir se former : 0.75 et 0.86 eV respectivement d'après Chen et al.⁵⁷ (Figure 8). La méthode ne permet toutefois pas d'indiquer si la concentration peut atteindre des valeurs suffisamment élevées pour modifier de façon mesurable la composition. En effet pour qu'un écart à la composition stœchiométrique Cu_2ZnSnS_4 soit mesurable il faut une variation de quelques pourcents de la concentration d'un élément. De plus, tous ces calculs ont été réalisés avec des modèles structuraux correspondant à la composition stœchiométrique Cu_2ZnSnS_4 , ce qui correspond à des taux de substitution faibles. Le calcul de l'énergie de formation de ces défauts dans des structures non-stœchiométriques avec plusieurs défauts est requis pour valider leur stabilité. Par la suite ces calculs ont été effectués, et les résultats obtenus confirment une énergie de formation de plusieurs défauts spatialement proches assez faible pour suggérer une stabilité de phases avec une composition notablement différente de Cu_2ZnSnS_4 .⁶¹

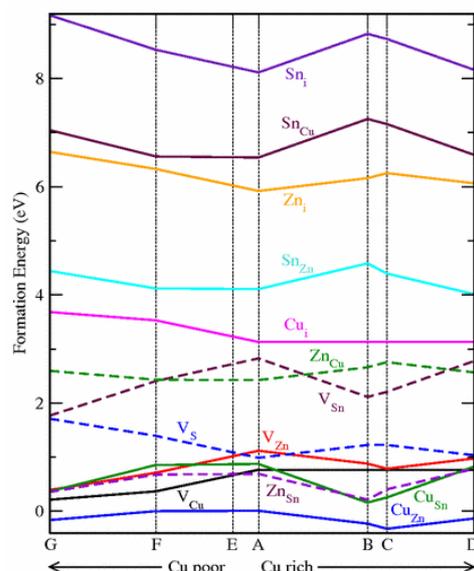


Figure 8 : Energie de formation des complexes de défaut dans Cu_2ZnSnS_4 d'après Chen et al.⁵⁷

II.1.5 Bilan de cet état de l'art

Aucune des références citées ci-dessus n'apporte la démonstration expérimentale définitive de l'existence de phases stables de CZTS avec une composition notablement différente de Cu_2ZnSnS_4 . Cependant, de nombreux éléments laissent à penser que ces phases existent. Le premier objectif de cette thèse a donc été de réaliser des synthèses en cherchant à obtenir des échantillons non-stœchiométriques et de déterminer le ou les types de substitutions possibles dans ce matériau.

II.2 Synthèses

La grande majorité des échantillons présentés dans cette thèse a été préparée avec une synthèse par voie solide qui se déroule de la façon suivante (les adaptations pour les composés sélénisés seront présentées dans la partie dédiée) :

Première étape (synthèse) :

- Dans une boîte à gants sous argon, les corps purs simples cuivre, zinc, étain et soufre sont pesés, broyés manuellement puis introduits dans des tubes de silice qui sont ensuite refermés.
- Les tubes maintenus fermés (pour éviter d'introduire de l'air) sont sortis de la boîte à gants pour être scellés sous vide primaire (10^{-3} mbar environ).
- Les tubes scellés sont placés dans un four tubulaire, puis recuits pendant 170 à 340 h à 750 °C, après une montée en température de 50 °/h, avec des paliers de 2 h à 250 et 450 °C. Le refroidissement est fait par une trempe dans l'eau glacée, mais d'autres vitesses de refroidissement, y compris très lentes, sont possibles.

Deuxième étape (recuit) :

- Une fois la température ambiante atteinte, les tubes sont ouverts puis les échantillons broyés manuellement et enfin scellés dans des tubes dans les mêmes conditions que lors de la première étape.
- Le recuit est réalisé à 750 °C pendant 96 h, après une montée en température à 100 °/h. La vitesse de refroidissement lors de cette phase impactant la structure, elle sera discutée par la suite.

Notes :

- Dans les parties qui suivent, l'impact de la vitesse de refroidissement est étudié. Pour cela des échantillons pères sont séparés en plusieurs échantillons fils. Les échantillons pères sont obtenus après ces deux étapes de synthèse, les échantillons fils sont donc recuits deux fois.
- De nombreux paramètres peuvent influencer la synthèse, ainsi on veille à toujours utiliser des tubes des mêmes dimensions et les fours ont été calibrés. Le fait de conserver les précurseurs en boîte à gants est également un point essentiel pour obtenir des échantillons homogènes.

- Des échantillons ont été analysés après chaque étape : pour certains, on obtient la phase CZTS non stœchiométrique après la première étape, alors que dans d'autre cas on obtient à cette étape un mélange contenant CZTS de composition proche de la stœchiométrie et des composés binaires (ZnS notamment), la phase CZTS devenant pauvre en cuivre et riche en zinc après le recuit. Le recuit semble donc nécessaire afin d'obtenir des échantillons non-stœchiométriques.

Les composés présentés dans le paragraphe II.4.3 ont été préparés légèrement différemment : dans le but d'obtenir des cristaux de plus grande dimension, des échantillons ont été recuits une seconde fois en présence d'un agent de transport (iode), dans les conditions habituelles (750 °C dans un tube scellé, montée en température 100 °C/h). Des cristaux de plus grandes dimensions (plusieurs millimètres) sont obtenus, mais leur composition est parfois fortement modifiée lors de ce recuit (voir Tableau 2), de plus on obtient parfois des cristaux d'une composition d'un côté du tube, et d'une autre composition de l'autre côté. Cette modification semble dépendante, entre autres, de la quantité d'agent de transport. En raison de la difficulté à reproduire ces résultats (des facteurs importants n'ont probablement pas été identifiés), seuls quelques tests préliminaires ont été effectués.

Tableau 2 : Exemples d'effets de recuits en présence d'agent de transport sur la composition de composés CZTS.

1-A et 1-B sont les compositions de cristaux issus de deux côtés d'un même tube.

Composition initiale	I ₂ en mg/cm ³	Composition finale
Cu _{1.99} Zn _{0.99} Sn _{1.01} S _{4.00}	5	Cu _{1.99} Zn _{0.95} Sn _{1.01} S _{4.00}
Cu _{1.80} Zn _{1.09} Sn _{1.01} S _{4.00}	5	Cu _{1.97} Zn _{0.98} Sn _{1.025} S _{4.00}
Cu _{1.73} Zn _{1.17} Sn _{0.99} S _{4.00}	1-A	Cu _{1.83} Zn _{1.09} Sn _{1.00} S _{4.00}
	1-B	Cu _{1.96} Zn _{1.00} Sn _{1.03} S _{4.00}
	5-A	Cu _{1.85} Zn _{1.09} Sn _{0.99} S _{4.00}
	5-B	Cu _{1.96} Zn _{1.00} Sn _{1.02} S _{4.00}
	15	Cu _{1.95} Zn _{1.04} Sn _{1.00} S _{4.00}

II.3 Types de substitution

Les résultats présentés ici concernent uniquement les matériaux sulfurés (CZTS). Les matériaux séléniés (CZTSe) seront discutés dans un chapitre spécifique (chapitre VVI).

Des notations de la forme de $(2\text{Cu} \rightarrow \text{Zn}_{\text{Cu}} + \text{V}_{\text{Cu}})$ sont utilisées, elles ne décrivent pas des réactions chimiques mais des processus de substitutions. Pour l'exemple donné, deux atomes de cuivre sont remplacés par un atome de zinc et une lacune.

II.3.1 Substitution de cuivre par du zinc (Type A)

Comme cela a été mentionné dans l'introduction de ce chapitre, les études menées sur des échantillons déposés en couches minces suggèrent l'existence de phases CZTS plus riches en zinc et plus pauvres en cuivre que la composition $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Étant donné les degrés d'oxydation du cuivre (I) et du zinc (II) dans les structures envisagées, la substitution associée à cette modification est $(2\text{Cu} \rightarrow \text{Zn}_{\text{Cu}} + \text{V}_{\text{Cu}})$, par la suite appelée substitution de type A.

Dans une approche de structure ionique, cuivre(I) et zinc(II) ont la même configuration électronique ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$), et les rayons ioniques effectifs de Cu^{I} et Zn^{II} en environnement tétraédrique sont très proches (60 pm pour les deux).⁶² On attend donc que cette substitution soit possible puisque les contraintes stériques et électroniques sont très limitées. La principale contrainte est l'écart de charge entre le cuivre (I) et le zinc (II) qui est compensé localement par l'apparition d'une lacune (V_{Cu}). De plus, l'énergie de formation de ce défaut a été calculée comme étant suffisamment faible pour avoir une probabilité de se produire.⁵⁷ Cette contrainte semble donc acceptable pour la structure, jusqu'à une certaine concentration en ce type de défauts.

La formulation des composés correspondant à cette substitution se note : $\text{Cu}_{2-2x}\square_x\text{Zn}_{1+x}\text{SnS}_4$. Des échantillons ayant une formule correspondant à des valeurs de x jusqu'à 0.10 (voir Tableau 3) ont pu être obtenus, ce qui traduit une concentration importante en défaut ($\text{Zn}_{\text{Cu}} + \text{V}_{\text{Cu}}$). Les échantillons obéissant à cette règle de substitution sont par la suite appelés échantillons de type A.

Tableau 3 : Composition d'échantillons de Type A

$x(\text{Cu})$ et $x(\text{Zn})$ correspondent aux écarts à la stœchiométrie en cuivre et en zinc d'après la formulation $\text{Cu}_{2-2x}\square_x\text{Zn}_{1+x}\text{SnS}_4$: $x(\text{Cu})=(2-\text{Cu})/2$ et $x(\text{Zn}) = \text{Zn}-1$. Des valeurs proches montrent une bonne corrélation entre le modèle de substitution proposé et la composition mesurée.

Cu	Zn	Sn	S	$x(\text{Cu})$	$x(\text{Zn})$
1.800(5)	1.094(5)	1.010(4)	4.00(1)	0.100(3)	0.094(5)
1.834(8)	1.091(5)	0.996(7)	4.00(1)	0.083(4)	0.091(5)

II.3.2 Echantillons pauvres en cuivre et en étain, substitution de type B

La substitution d'atomes d'étain par du zinc ou du cuivre ne paraît pas favorable. En effet pour satisfaire l'équilibre des charges 2 atomes de zinc ou 4 de cuivre doivent se substituer à un seul atome d'étain ($\text{Sn} \rightarrow \text{Zn}_{\text{Sn}} + \text{Zn}_i$) ou ($\text{Sn} \rightarrow \text{Cu}_{\text{Sn}} + 3 \text{Cu}_i$). Or, les sites cationiques de la structure CZTS (dérivée de ZnS) sont occupés à 100%, et l'ajout d'atomes interstitiels a été calculé comme étant très coûteux en énergie.⁵⁷

Ces contraintes peuvent expliquer que ces substitutions seules n'ont été mises en évidence dans aucun échantillon.

Il est toutefois possible d'obtenir des composés pauvres en étain : en effet, si deux atomes de zinc sont nécessaires pour compenser électrostatiquement le manque d'un atome d'étain, un seul atome de zinc suffit à compenser deux atomes de cuivre. La substitution concertée de deux atomes de cuivre et d'un d'étain par trois atomes de zinc est équilibrée du point de vue des charges et ne nécessite pas d'atome interstitiel. Ce qui correspond à : $2\text{Cu} + \text{Sn} \rightarrow 2\text{Zn}_{\text{Cu}} + \text{Zn}_{\text{Sn}}$, qui donne des échantillons de formulation $\text{Cu}_{2-2y} \text{Zn}_{1+3y} \text{Sn}_{1-y} \text{S}_4$.

Des échantillons avec des compositions correspondant à cette formule ont bien été obtenus (voir Tableau 4), avec $y_{\text{max}} \approx 0.02$. Cette substitution concertée est par la suite appelée substitution de type B.

Tableau 4 : Compositions d'échantillons de type B

$y(\text{Cu})$, $y(\text{Zn})$ et $y(\text{Sn})$ correspondent aux écarts à la stœchiométrie en cuivre en zinc et en étain d'après la formulation $\text{Cu}_{2-2y} \text{Zn}_{1+3y} \text{Sn}_{1-y} \text{S}_4$: $y(\text{Cu}) = (2-\text{Cu})/2$ / $y(\text{Zn}) = (\text{Zn}-1)/3$ / $y(\text{Sn}) = 1-\text{Sn}$. Des valeurs proches montrent une bonne corrélation entre le modèle de substitution proposé et la composition mesurée.

Cu	Zn	Sn	S	y(Cu)	y(Zn)	y(Sn)
1.948(10)	1.054(12)	0.979(3)	4.00(1)	0.026(5)	0.018(4)	0.021(3)
1.958(8)	1.060(21)	0.986(4)	4.00(2)	0.021(4)	0.020(7)	0.014(4)

II.3.3 Substitution de cuivre ou de zinc par de l'étain

Afin de satisfaire l'équilibre des charges, il faut que quatre atomes de cuivre (I) ou deux de zinc (II) soient remplacés par un atome d'étain(IV), soit ($\text{Sn}_{\text{Cu}} + 3\text{V}_{\text{Cu}}$) ou ($\text{Sn}_{\text{Zn}} + \text{V}_{\text{Zn}}$), laissant des lacunes dans la structure.

Cette substitution impliquerait les contraintes suivantes :

- La formation de lacunes (contraintes de réseau)
- Le non respect local de la règle de l'octet pour les anions (contraintes électrostatiques)
- Un réarrangement géométrique important (contraintes géométriques) : en effet les distances effectives S-Cu et S-Zn sont beaucoup plus courtes que S-Sn (Tableau 13,

p.46). Il faut donc envisager une modification importante de la position des atomes de soufre pour envisager une distance S-Sn compatible avec une liaison S(-II) – Sn(IV).

Ces trois points sont très déstabilisateurs pour la structure, il est donc très improbable que cette substitution puisse se produire en quantité significative. Des synthèses ciblant les compositions correspondant à ce type de substitution ont toutefois été tentées et ont mené à des échantillons non monophasés, dont la phase CZTS est de type A. Ceci confirme l'impossibilité de réaliser les types de substitutions envisagées dans ce paragraphe.

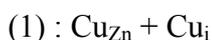
II.3.4 Substitution de zinc par du cuivre

Bien que l'on s'intéresse essentiellement aux composés riches en zinc et pauvres en cuivre, la possibilité de substitution de zinc par du cuivre a été étudiée. Les distances Cu-S et Zn-S dans cette structure sont très proches, mais cette substitution nécessiterait l'ajout d'un atome de cuivre interstitiel. Pour les raisons évoquées dans les paragraphes précédents cela rend cette substitution difficilement envisageable, ce qui explique pourquoi aucun échantillon ayant une composition suggérant cette substitution n'a pu être obtenu.

II.3.5 Substitution de zinc par du cuivre et de l'étain : Echantillons riches en cuivre et en étain

La substitution de zinc par uniquement du cuivre ou de l'étain n'a pas été observée. Cependant des échantillons pauvres en zinc, riches en cuivre et en étain ont pu être obtenus. Cela peut s'expliquer par le fait que la substitution ($\text{Sn}_{\text{Zn}} + \text{V}_{\text{Zn}}$) est défavorisée par la formation de lacunes. Inversement, ($\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Cu}_i$) est déstabilisé par l'ajout d'atome de cuivre en position interstitielle. La combinaison des deux annihile ces deux effets négatifs.

On peut décrire ce mécanisme ainsi :



Cela correspond à l'inverse de la substitution de Type B et que l'on appellera par la suite substitution de type C.

Les composés pauvres en zinc obtenus ont des compositions qui ne suivent pas strictement cette loi de substitution, cependant ils sont toujours à la fois riches en cuivre et en étain (Tableau 5).

Tableau 5 : Compositions d'échantillons riches en cuivre et pauvres en zinc.

Cu	Zn	Sn	S
2.08(1)	0.909(7)	1.022(6)	4.00(1)
2.13(1)	0.808(8)	1.041(5)	4.00(1)
2.35(1)	0.70(1)	1.052(6)	4.00(1)
2.61(2)	0.42(1)	1.097(5)	4.00(1)

II.3.6 Combinaisons de substitutions et classification des échantillons

On a montré qu'il existe deux types de substitution menant à des composés pauvres en cuivre et riches en zinc. La plupart des échantillons obtenus n'a pas une composition qui corresponde parfaitement aux formulations attendues : $\text{Cu}_{2-2x}\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ pour le type A et $\text{Cu}_{2-2y}\text{Zn}_{1+3y}\text{Sn}_{1-y}\text{S}_4$ pour le type B, mais à la combinaison de ces deux substitutions. C'est d'ailleurs le cas pour les composés les plus pauvres en cuivre et riches en zinc obtenus. De la même manière, des composés pauvres en cuivre et riches en zinc mais également riches en étain ont été obtenus, montrant une possible combinaison des substitutions de type A et C.

Les deux types de substitution présentés (A et B) mènent à des composés pauvres en cuivre et riches en zinc, ce qui peut rendre difficile le classement des échantillons. Le moyen le plus simple est de s'intéresser à la stœchiométrie en étain : avec le type de substitution A le rapport Sn/S reste constant (1 atome d'étain pour 4 atomes de soufre), alors que le mode de substitution B mène à un rapport étain/soufre inférieur à 1/4. Toutefois, cette substitution ne se fait qu'en faible proportion, et la sous-stœchiométrie en étain est souvent proche de la limite de détection. On cherche donc à ne pas se baser uniquement sur la teneur en étain pour qualifier un échantillon comme étant de type A ou de type B. Dans ce but, on s'intéresse à l'excès de zinc : pour un composé de type A (substitution $2\text{Cu} \rightarrow \text{Zn} + \text{V}_{\text{Cu}}$, qui donne des échantillons de formule $\text{Cu}_{2-2x}\text{Zn}_{1+x}\text{SnS}_4$), l'excès de zinc doit être égal à la moitié du déficit en cuivre. Alors que si le composé est de type B, il doit être égal à 1.5 fois le déficit en cuivre. Des valeurs comprises entre 0.5 et 1.5 correspondent à des échantillons de type A et B à la fois, notée (A+B). Cette méthode est indépendante de la mesure de la stœchiométrie en étain, et est donc un bon complément.

Exemple avec un dont la composition mesurée est $\text{Cu}_{1.95(2)}\text{Zn}_{1.06(1)}\text{Sn}_{0.990(6)}\text{S}_{4.00(2)}$: Compte tenu de l'écart type, la sous-stœchiométrie en étain est proche de la limite de détection, il est donc difficile d'affirmer que cet échantillon est de type B. Le fait que le rapport excès de zinc/défaut de cuivre soit proche de 1.5 permet toutefois de le confirmer : sur cette base cet échantillon a été classé comme étant de type B, ce qui a pu être validé par la suite grâce à la spectroscopie RMN.

II.4 Vers un diagramme de phase – stratégie de recherche des limites

II.4.1 Représentation des compositions – diagramme pseudo-ternaire

Les tableaux de résultats d'analyses EDX ne sont pas le moyen le plus clair de discuter des compositions de différents échantillons, particulièrement lorsqu'ils sont nombreux. C'est pourquoi ils sont souvent représentés dans un diagramme pseudo-ternaire, avec les pôles Cu_2S , ZnS et SnS_2 . Cette représentation implique que les degrés d'oxydation du cuivre, du zinc et de l'étain restent (I), (II) et (IV) respectivement. Les écarts à la stœchiométrie étant modestes dans la famille des composés CZTS, seule la partie centrale de ce diagramme (sous forme de trapèze) est généralement représentée. Pour tous les diagrammes présentés dans ce manuscrit, les compositions sont indiquées en pourcentage atomique (% at) (voir Figure 9).

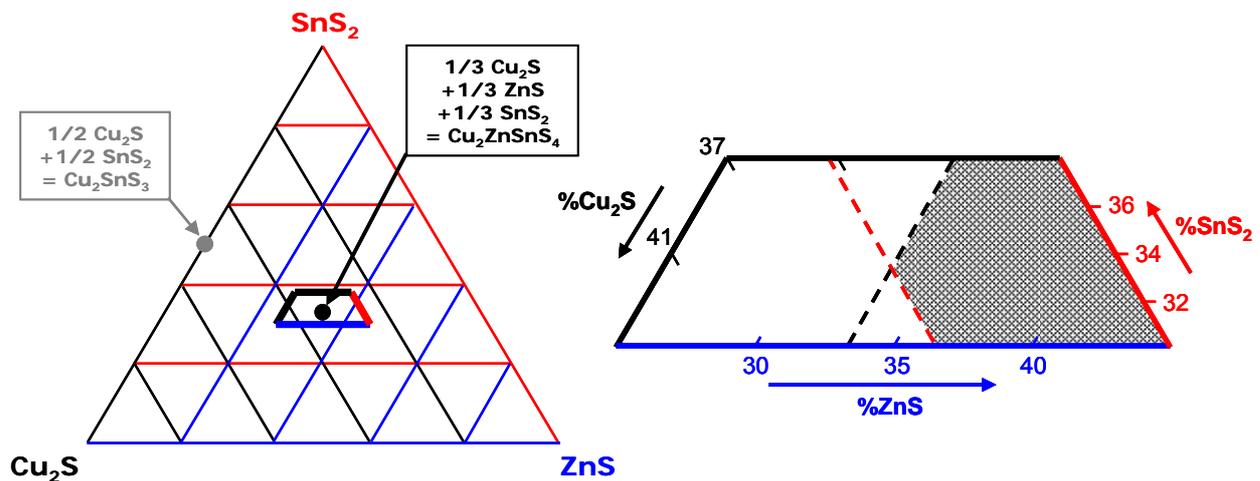


Figure 9 : Diagramme pseudo-ternaire Cu_2S - ZnS - SnS_2 (% at)

Le % atomique du binaire Cu_2S , ZnS ou SnS_2 est constant sur une ligne de la même couleur que celui-ci.

A droite : Agrandissement de la partie centrale : la zone à droite de la ligne pointillée noire correspond aux échantillons riches en zinc, celle à droite de la ligne pointillée rouge correspond aux échantillons pauvres en cuivre. La zone hachurée délimite la zone des composés pauvres en cuivre et riches en zinc étudiés dans cette thèse.

Dans cette représentation les différents types de substitutions identifiés sont représentés par des droites ce qui permet de classifier rapidement un échantillon comme étant plutôt de type A, de type B, ou les deux à la fois.

Par exemple le segment correspondant à la substitution de type A est horizontal (voir Tableau 6 et Figure 10).

Finalement, on peut décrire toutes les compositions dans la surface d'intérêt (voir Figure 9) en combinant les modèles de substitution A, B et C, et donc écrire toutes les compositions sous la forme générique $\text{Cu}_{2-2x-2y}\text{Zn}_{1+x+3y}\text{Sn}_{1-y}\text{S}_4$ (x est lié à la substitution A, y aux substitutions B et C : $y > 0$ pour la substitution B et $y < 0$ pour la substitution de type C).

Tableau 6 : Données de représentation des échantillons de type A sur le diagramme pseudo-binaire

Echantillon	Stœchiométrique	De type A
Composition	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	$\text{Cu}_{2-2x}\text{Zn}_{1+x}\text{SnS}_4$
n Cu_2S / n CZTS	1	1-x
n ZnS / n CZTS	1	1+x
n SnS_2 / n CZTS	1	1
% Cu_2S	33.3	$100 * (1-x) / 3 < 33.3\%$
% ZnS	33.3	$100 * (1+x) / 3 > 33.3\%$
% SnS_2	33.3	33.33

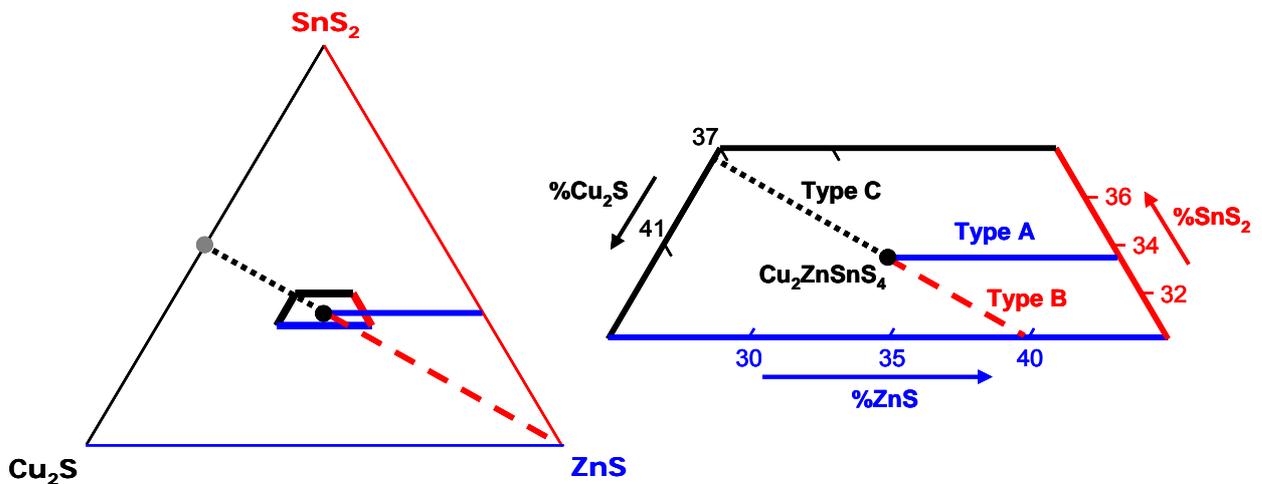


Figure 10 : Représentation des substitutions dans le diagramme pseudo-ternaire Cu_2S - ZnS - SnS_2

II.4.2 Détermination de l'aire d'existence des composés CZTS pour des composés pauvres en cuivre et riches en zinc.

Les types de substitution ayant été définis, il reste à déterminer les écarts maximums à la stœchiométrie pour des échantillons pauvres en cuivre et riches en zinc. On cherche donc dans un premier temps à établir les écarts maximums à la stœchiométrie engendrés par les substitutions de type A et type B (Voir Figure 11 et Tableau 7). Dans ce but, des échantillons ont été préparés en ciblant des compositions correspondant à des compositions de type A et B avec des taux de substitution croissants : 10, 15, 20 et 30% de déficit en cuivre pour les échantillons de type A, 5 et 10% pour les échantillons de type B. Les compositions de la phase quaternaire des échantillons obtenus sont présentées Tableau 7 et sur la Figure 11.

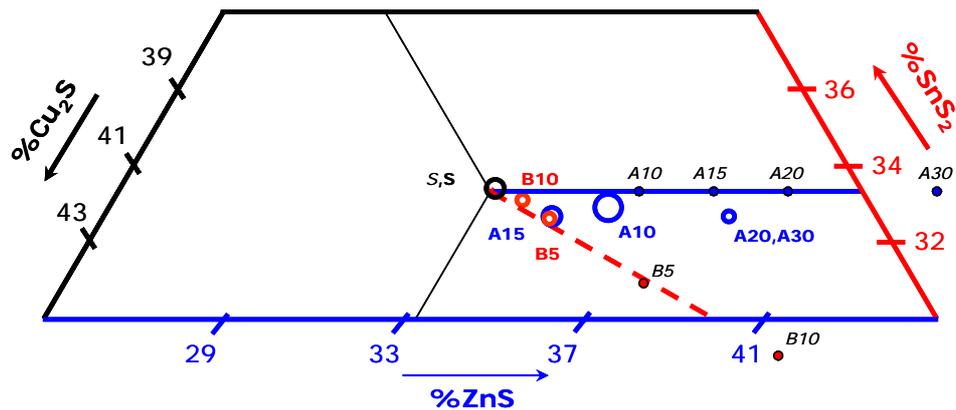


Figure 11: Représentation de compositions ciblées de type A et B et résultat des mesures

Les compositions ciblées sont indiquées par des cercles pleins et texte en italique. Les compositions mesurées par des cercles vides et texte en gras. Le diamètre des cercles est choisi de manière à englober tous les points d'analyse de phase quaternaire de l'échantillon représenté.

Tableau 7 : Compositions ciblées et obtenues d'échantillons de type A et B

Compositions mesurées : (E) = par EDX, (M) = par analyse microsonde.

Echantillon	Composition cible	x cible	y cible	Composition mesurée	x mes	y mes
S	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	0	0	$\text{Cu}_{1.996(8)}\text{Zn}_{1.001(7)}\text{Sn}_{1.008(9)}\text{S}_{4.00(1)}$ (M)	0	0
A10	$\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{1.1}\text{SnS}_4$	0.1	0	$\text{Cu}_{1.865(8)}\text{Zn}_{1.093(8)}\text{Sn}_{0.993(8)}\text{S}_{4.00(1)}$ (M)	0.061(16)	0.007(8)
A15	$\text{Cu}_{1.7}\text{Zn}_{1.15}\text{SnS}_4$	0.15	0	$\text{Cu}_{1.95(2)}\text{Zn}_{1.06(1)}\text{Sn}_{0.990(6)}\text{S}_{4.00(2)}$ (E)	0.015(11)	0.010(6)
A20	$\text{Cu}_{1.6}\text{Zn}_{1.2}\text{SnS}_4$	0.2	0	$\text{Cu}_{1.720(9)}\text{Zn}_{1.179(7)}\text{Sn}_{0.988(5)}\text{S}_{4.00(1)}$ (M)	0.128(11)	0.012(5)
A30	$\text{Cu}_{1.4}\text{Zn}_{1.3}\text{SnS}_4$	0.3	0	$\text{Cu}_{1.73(2)}\text{Zn}_{1.16(2)}\text{Sn}_{0.99(1)}\text{S}_{4.00(1)}$ (E)	0.13(3)	0.01(1)
B5	$\text{Cu}_{1.9}\text{Zn}_{1.15}\text{Sn}_{0.95}\text{S}_4$	0	0.05	$\text{Cu}_{1.96(1)}\text{Zn}_{1.06(2)}\text{Sn}_{0.986(4)}\text{S}_{4.00(2)}$ (M)		0.014(4)
B10	$\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{1.3}\text{Sn}_{0.9}\text{S}_4$	0	0.1	$\text{Cu}_{1.968(5)}\text{Zn}_{1.029(7)}\text{Sn}_{0.997(5)}\text{S}_{4.00(1)}$ (M)	0.013(11)	0.003(5)

Remarques : certains de ces échantillons n'étant pas monophasés les points d'analyses représentés et utilisés pour le calcul de la composition moyenne sont uniquement ceux correspondant à la phase quaternaire. Cette phase est de composition homogène pour chaque échantillon (voir Figure 11 – les cercles englobent tous les points d'analyse de la phase quaternaire, et Tableau 7 – Les chiffres entre parenthèses représentent l'écart type de la série de points d'analyse de la phase quaternaire).

Observations :

- Les échantillons B5 et B10 sont manifestement de type B, mais l'écart à la stœchiométrie est très limité. L'échantillon B10 semble moins déficitaire en cuivre que le B5, ce qui sera discuté par la suite.
- Les échantillons dont les compositions ciblées sont A10, A20 et A30 donnent lieu à des composés de Type A+B. (Le cas du A15 sera expliqué en fin de partie II.4.2)

Interprétations :

- Les échantillons dont la composition ciblée est de type B donnent bien lieu à cette substitution, toutefois l'écart à la stœchiométrie mesuré est beaucoup plus limité que celui ciblé, l'écart maximum à la stœchiométrie pour la substitution de type B semble atteint avec le B5 ($\text{Cu}_{1.96(1)}\text{Zn}_{1.06(2)}\text{Sn}_{0.986(4)}\text{S}_{4.00(2)}$).
- L'échantillon B10 est moins déficitaire en cuivre que le B5, alors que les compositions ciblées faisaient attendre le contraire, d'autres synthèses ont permis de montrer qu'en ciblant des compositions pauvres en étain, on obtient un mélange dont la phase quaternaire est très proche de la composition stœchiométrique.
- Les compositions mesurées de la phase CZTS des échantillons A20 et A30 sont très proches, il semble donc que la composition obtenue corresponde à l'écart maximum à la stœchiométrie (proche de $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{1.18}\text{Sn}_{0.985}\text{S}_{4.00}$ soit $x = 0.135$ et $y = 0.015$).

Les échantillons qui ont une composition ciblée de type A sont tous de type A+B (même si le caractère B est faible), deux explications pourraient expliquer ce phénomène :

Hypothèse 1 : Il a été montré dans d'autres études qu'une partie de Sn/SnS s'évapore lors de recuits en milieu ouvert. Bien que les synthèses aient été réalisées en milieux clos, le volume n'est pas nul, par conséquent une partie de Sn/SnS pourrait se vaporiser, jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante. Ainsi tout l'étain introduit ne serait pas disponible pour former du CZTS, ce manque d'étain serait compensé par du zinc, ce qui résulterait en défauts de type B puisque la formation de défauts Zn_{Sn} est systématiquement accompagnée de celles de défauts Zn_{Cu} (voir II.3.2).

Hypothèse 2 : Cela peut être une caractéristique intrinsèque au matériau. En effet il est possible que la combinaison des substitutions de type A et B soit plus stable que la substitution de type A seule.

Afin de tester ces deux hypothèses, les expériences suivantes ont été réalisées (résultats Tableau 8):

Expérience A : Une synthèse « A20-2 » a été préparée, avec un tube aux dimensions identiques à celui utilisé lors de la synthèse « A20 » mais avec des précurseurs en quantité trois fois plus importante. Le raisonnement est le suivant : la quantité d'étain nécessaire à atteindre la pression de vapeur saturante sera la même que pour l'expérience A20, mais cela

représentera une proportion plus petite de la quantité introduite. L'échantillon obtenu a une composition non significativement différente de l'échantillon A20. Cela semble montrer que la quantité de Sn/SnS en phase vapeur non disponible pour la formation de CZTS n'est pas significative. L'hypothèse 1 peut donc être écartée.

Expérience B : Une synthèse « A20-3 » a été préparée, avec la même quantité et les mêmes proportions que l'expérience A, mais la synthèse a été réalisée dans un tube de petit diamètre et tout l'espace vide comblé par une tige de silice pleine. Ainsi le volume du tube est presque nul et la quantité d'étain/sulfure d'étain à évaporer pour atteindre la pression de vapeur saturante est très grandement diminuée. L'échantillon obtenu a encore une composition non distinguable des échantillons A-20 et A20-2, ce qui semble encore écarter l'hypothèse 1.

Expérience C : Malgré les précautions prises lors de la préparation des échantillons, des erreurs systématiques pourraient se produire lors de leur préparation (par exemple si le précurseur d'étain est légèrement oxydé, on pèsera plus de poudre que la quantité effective d'étain, ce qui pourrait mener à des échantillons faiblement sous-stœchiométriques en étain, comme nous l'observons). Une stratégie différente est donc mise en place : on prépare des échantillons correspondant aux compositions A10 et A20 avec un excès (5 à 10% molaire) d'étain et de soufre (ces échantillons sont appelés A10+SnS₂ et A20+SnS₂). Ainsi l'atmosphère est rapidement saturée en étain/sulfure d'étain. Le risque est d'obtenir des composés de type A+C puisque la formation du CZTS se fera en conditions riches en étain.

La phase quaternaire de la préparation « A10+SnS₂ » a une composition (Cu_{1.800(5)}Zn_{1.094(6)}Sn_{1.010(4)}S_{4.00(1)}), très proche de la cible A10 (Cu_{1.8}Zn_{1.1}SnS₄), et contient du sulfure d'étain dans des proportions correspondant à l'excès d'étain et de soufre introduit (déterminé par analyse de Rietveld). L'échantillon « A20+SnS₂ » est lui de la même composition que A20 A20-2 et A20-3 (et donc encore de type A+B). Cela écarte définitivement l'hypothèse 1.

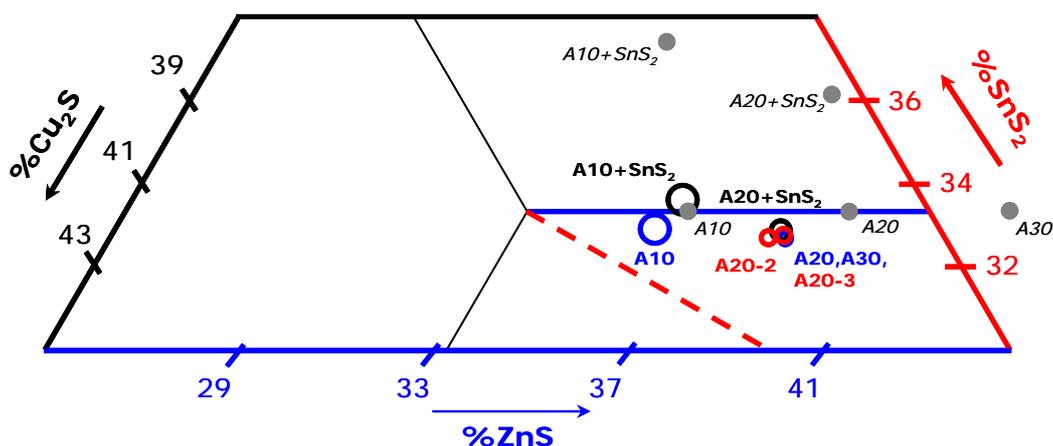


Figure 12 : Représentation des compositions obtenues lors des expériences A, B et C

Les compositions ciblées sont indiquées par des cercles pleins et texte en italique. Les compositions mesurées par des cercles vides et texte en gras. Le diamètre des cercles est choisi de manière à englober tous les points d'analyse de phase quaternaire de l'échantillon représenté.

On peut donc finalement tirer les conclusions suivantes :

- L'évaporation d'étain et de sulfure d'étain dans nos conditions d'expérience (milieu clos, volume modéré) est suffisamment limitée pour pouvoir être négligée.
- Il est possible d'obtenir des échantillons CZTS de type A ou B pour des écarts faibles à la stœchiométrie. Pour obtenir des échantillons de type A seulement, un léger excès d'étain doit être introduit durant la synthèse.
- Les écarts à la stœchiométrie les plus importants sont obtenus pour des échantillons de type A+B.
- Des échantillons préparés dans des conditions riches en étain peuvent mener à des composés CZTS sous-stœchiométriques en étain (voir A20+SnS₂, Tableau 8).
- L'écart maximum à la stœchiométrie pour des composés de type A+B semble être proche de Cu_{1.70}Zn_{1.18}Sn_{0.985}S₄ (soit x = 0.135 et y = 0.015)

Tableau 8 : Composition des échantillons obtenus par les expériences A B et C.

*NB : Les volumes du tube sont donnés en cm³.

Echantillon	Remarque	Vol*	Composition	Substitution
A20	Cible Cu _{1.6} Zn _{1.2} SnS ₄	≈10	Cu _{1.720(9)} Zn _{1.179(7)} Sn _{0.988(5)} S _{4.00(1)}	A+B
A30	Cible Cu _{1.4} Zn _{1.3} SnS ₄	≈10	Cu _{1.732(2)} Zn _{1.162(2)} Sn _{0.99(1)} S _{4.00(1)}	A+B
A20-2	Précurseurs X3	≈10	Cu _{1.732(5)} Zn _{1.172(6)} Sn _{0.993(5)} S _{4.00(1)}	A+B
A20-3	Volume limité	<0.1	Cu _{1.705(6)} Zn _{1.184(4)} Sn _{0.982(4)} S _{4.00(1)}	A+B
A20+SnS ₂	Excès SnS ₂	≈10	Cu _{1.70(1)} Zn _{1.17(1)} Sn _{0.985(4)} S _{4.00(1)}	A+B
A10+SnS ₂	Excès SnS ₂	≈10	Cu _{1.800(5)} Zn _{1.094(6)} Sn _{1.010(4)} S _{4.00(1)}	A
A10	Cible Cu _{1.8} Zn _{1.1} SnS ₄	≈10	Cu _{1.865(8)} Zn _{1.093(8)} Sn _{0.993(8)} S _{4.00(1)}	A+B

Les substitutions de type A et B seules ne permettent que de très modestes écarts à la stœchiométrie, seule une combinaison des deux permet d'obtenir des écarts plus importants. De nouveaux échantillons ont donc été préparés et délimitent clairement une zone d'existence pour les composés de type A, B et A+B. L'analyse des résultats permet par ailleurs de confirmer les observations précédentes :

- Même combinée à la substitution de type A, la substitution de type B ne peut se faire que dans des proportions très limitées. Cela montre que la structure ne tolère qu'une très légère sous-stœchiométrie en étain, qui est cependant nécessaire pour obtenir les composés les plus pauvres en cuivre et riches en zinc.
- Lorsque des échantillons sont préparés avec un déficit d'étain trop important ($\text{Sn/S} < 0.98$), on obtient toujours des composés de type B seul (ou avec un type A très limité) (Voir Figure 13 et Tableau 9). Cela explique probablement le résultat obtenu pour l'échantillon A15 : une erreur de manipulation a probablement conduit à un léger manque d'étain dans le mélange précurseur.

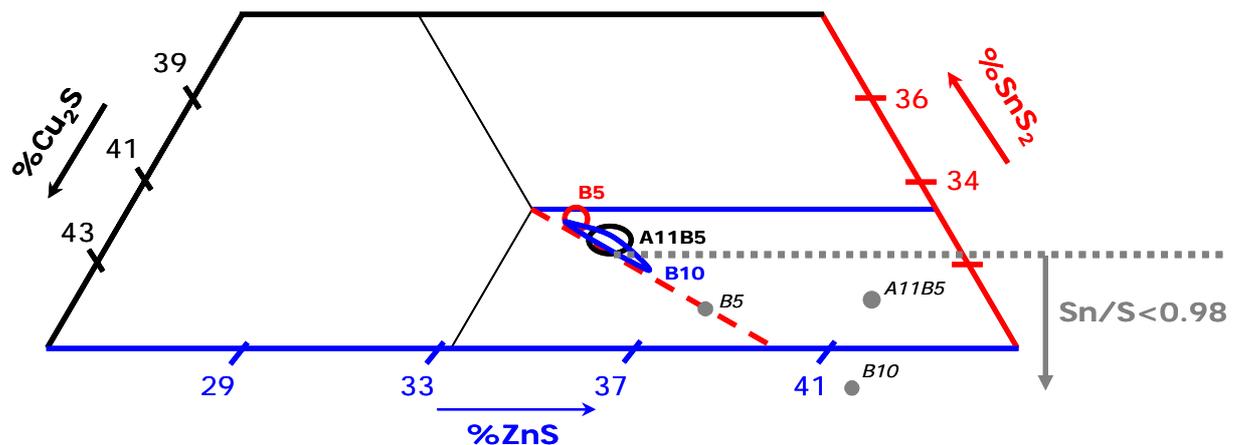


Figure 13 : Représentation des compositions obtenues pour des compositions ciblées correspondant à un rapport Sn/S < 0.98. Les échantillons obtenus sont de type B.

Les points pleins et textes en italique représentent les compositions ciblées, les aires vides englobent tous les points d'analyse correspondant à la phase quaternaire de l'échantillon représenté.

Tableau 9 : Composition des échantillons présentés sur la Figure 13

Echantillon	Composition ciblée	Composition mesurée	Substitution
A11B5	$\text{Cu}_{1.68}\text{Zn}_{1.26}\text{Sn}_{0.95}\text{S}_4$	$\text{Cu}_{1.95(1)}\text{Zn}_{1.05(1)}\text{Sn}_{0.979(3)}\text{S}_{4.00(2)}$	B
B5	$\text{Cu}_{1.9}\text{Zn}_{1.16}\text{Sn}_{0.945}\text{S}_4$	$\text{Cu}_{1.96(1)}\text{Zn}_{1.07(2)}\text{Sn}_{0.986(4)}\text{S}_{4.00(2)}$	B
B10	$\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{1.3}\text{Sn}_{0.9}\text{S}_4$	$\text{Cu}_{1.968(5)}\text{Zn}_{1.029(7)}\text{Sn}_{0.987(5)}\text{S}_{4.00(1)}$	B

Les synthèses présentées dans ce paragraphe ont toutes été obtenues avec la synthèse classique (voir II.2) : la Figure 14 représente les compositions de tous les échantillons

préparés par cette voie, ce qui permet de délimiter l'aire d'existence des composés de type A, B et A+B. L'extrémité la plus pauvre en cuivre et riche en zinc correspond à la formule $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{1.18}\text{Sn}_{0.985}\text{S}_4$, et donc aux rapports de cations suivants : $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.79$ et $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.20$.

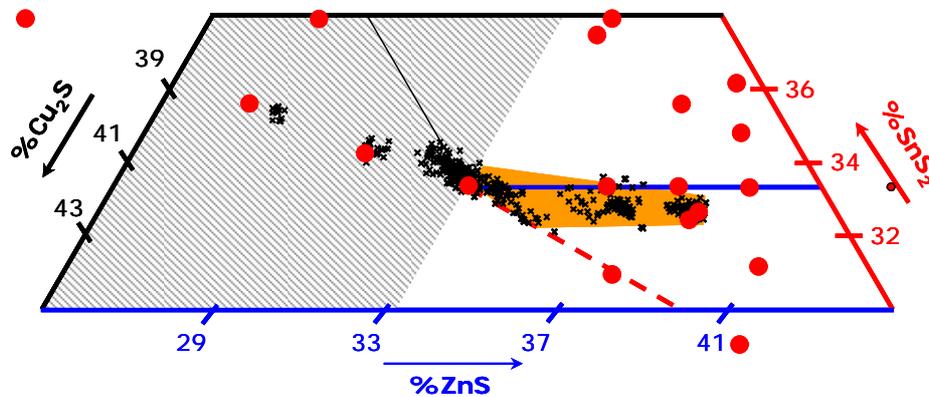


Figure 14 : Diagramme de phases : aire d'existence des composés pauvres en cuivre et riches en zinc, synthèses sans agent de transport.

Les points rouges correspondent aux différentes compositions ciblées. Les croix noires représentent les points d'analyses des phases quaternaires des composés obtenus (au minimum 10 grains différents analysés par échantillon). On peut ainsi clairement délimiter l'aire d'existence des composés pauvres en cuivre et riches en zinc dans les conditions de synthèse utilisées (en orange). L'aire hachurée correspond aux compositions pauvres en zinc, non discutées ici.

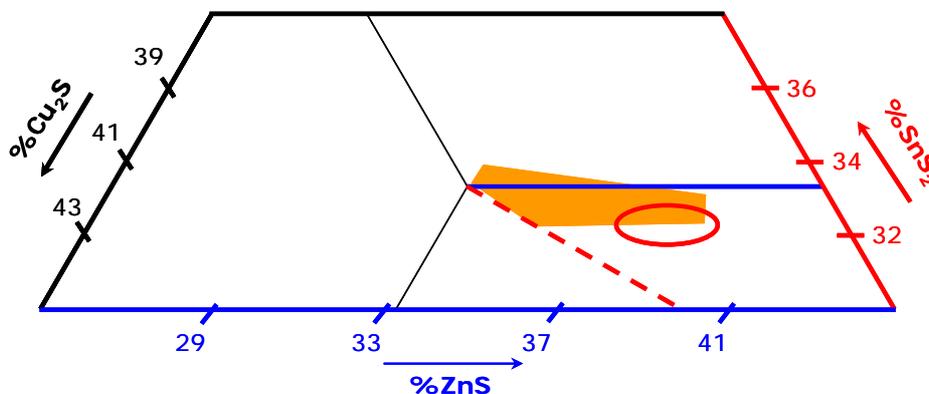


Figure 15 : Comparaison de la zone d'existence des composés pauvres en cuivre et riches en zinc (en orange) avec les compositions des meilleures cellules solaires à base de CZTS (ellipse rouge, d'après Chen et al.⁵¹)

Même si les mesures de composition sur des couches minces sont d'une plus faible précision, on peut représenter sur ce diagramme la zone où se situent les compositions des cellules photovoltaïques ayant les meilleurs rendements (Figure 15). Cette zone correspond à l'écart maximum que nous avons déterminé pour des échantillons de type A+B. Il semble donc que les composés CZTS obtenus par notre méthode de synthèse par voie solide soient comparables (même types de substitution, même composition limite) à ceux obtenus par les méthodes de synthèses utilisées pour la fabrication de cellules photovoltaïques.

II.4.3 Les composés riches en Etain

Les méthodes de synthèse sous vide utilisées pour déterminer l'aire d'existence des composés de type A, B et A+B ne permettent pas d'obtenir de composés significativement sur-stœchiométriques en étain (Type A+C) (Figure 14). Toutefois ce type de composé a été obtenu, d'abord accidentellement, en utilisant la technique de transport à l'iode pour faire croître des cristaux (voir II.2). En modifiant la composition du précurseur, de l'agent de transport et de sa quantité, plusieurs échantillons ont été obtenus. Cela permet de décrire une aire d'existence des composés étendue avec les composés de type A+C. Il est intéressant de noter que certaines compositions ne peuvent être obtenues qu'en présence d'un agent de transport (ici I_2 ou ICl_3). Cela suggère que toutes les voies de synthèse ne permettent pas forcément d'obtenir les mêmes composés.

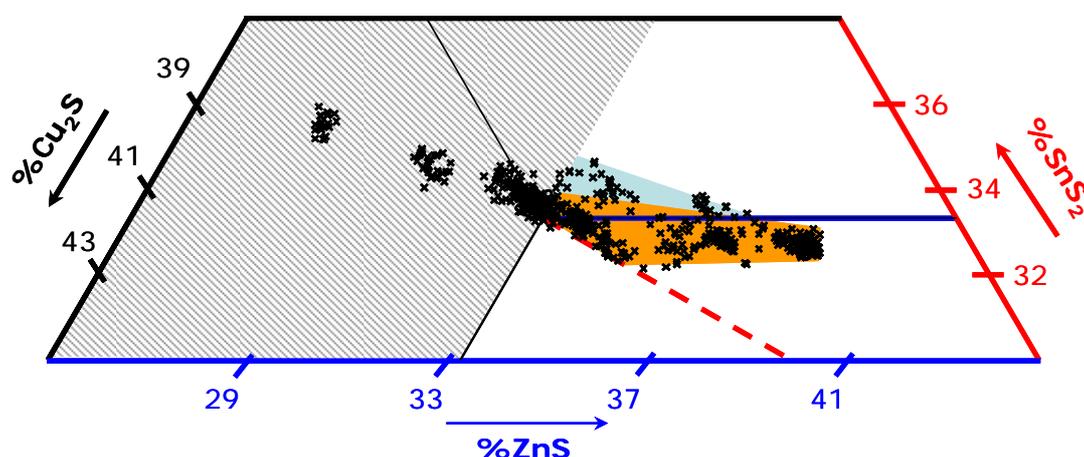


Figure 16 : Diagramme de phases : aire d'existence des composés pauvres en cuivre et riches en zinc, toutes synthèses

Les croix noires représentent les points d'analyses des phases quaternaires de différents composés. La zone orange correspond aux compositions accessibles par la synthèse classique (voir Figure 14). La zone verte correspond aux compositions accessibles uniquement après recuit en présence d'un agent de transport. L'aire hachurée correspond aux compositions pauvres en zinc, non discutées ici.

II.4.4 Composés riches en cuivre

Des composés riches en cuivre ont d'abord été obtenus en cherchant à obtenir des échantillons pauvres en zinc et riches en étain. Par la suite, de nouvelles synthèses ont été effectuées pour tenter d'obtenir les composés les plus riches en cuivre possible. L'aire d'existence des composés riches en cuivre semble très grande et n'a pas été entièrement balayée. Des écarts importants à la stœchiométrie ont pu être obtenus, et les composés sont toujours à la fois riches en cuivre et en étain, et pauvres en zinc. La composition des échantillons riches en cuivre obtenus lors de cette thèse est présentée sur la Figure 17 et dans le Tableau 5 (page 21).

On observe une déviation par rapport à la ligne de substitution C (ligne représentée en pointillés sur la Figure 17) d'autant plus grande que les échantillons sont riches en cuivre : un second mécanisme de substitution intervient donc dans les composés riches en cuivre.

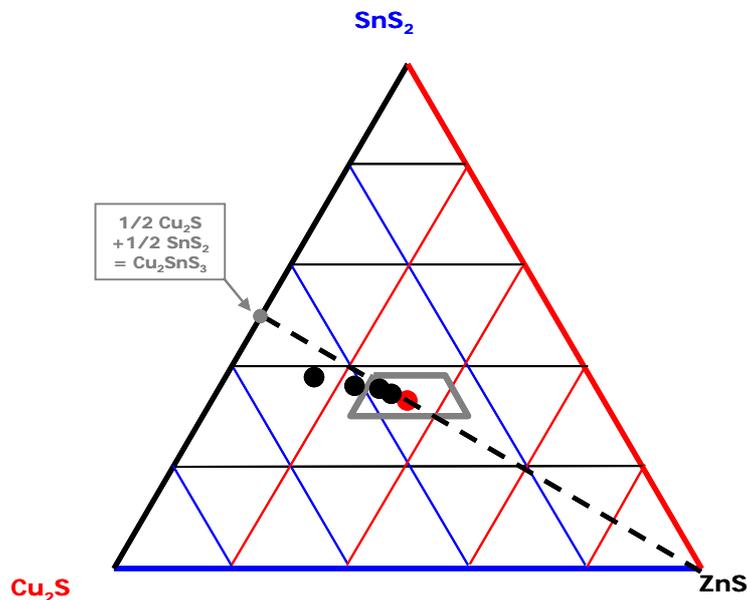


Figure 17 : Représentation des compositions riches en cuivre dans le diagramme pseudo-ternaire
 Les points noirs correspondent aux compositions moyennes des échantillons et le point rouge à la composition stœchiométrique $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. La ligne pointillée représente les substitutions B (vers ZnS) et C (vers Cu_2SnS_3)

II.4.5 Comment obtenir un échantillon pauvre en cuivre et riche en zinc de la composition souhaitée ?

La composition ciblée n'était pas toujours la composition obtenue, en particulier la quantité d'étain est un point critique : un rapport Sn/S inférieur à 0.985 mène à des échantillons de composition de type B. Or la préparation se fait en boite à gants et l'organisation de celle-ci impose de peser les précurseurs séparément, puis de les broyer et de les transvaser dans l'ampoule dans laquelle ils sont chauffés : chaque étape de transfert peut induire une perte d'étain, particulièrement pulvérulent et collant aux parois du matériel utilisé. Au final la différence entre la quantité d'étain pesée et la quantité d'étain réellement disponible peut s'avérer problématique : un léger manque mène à une composition de type A+B, et un manque plus important (si $\text{Sn/S} < 0.985$) à une composition de type B ou stœchiométrique.

Dans le but d'étudier séparément les effets de la substitution de type A de ceux de la substitution de type B, il est très important pour nous de pouvoir contrôler précisément la composition de la phase CZTS des échantillons obtenus. Comme les temps de synthèse sont longs (plusieurs semaines) et l'accès à un matériel pour des mesures de composition précises limité (une à deux fois par trimestre pour le MEB, une fois par an pour les analyses

microsonde). Or, afin de pouvoir démarrer les autres types d'analyses, il est important de pouvoir obtenir un composé CZTS de composition maîtrisée, même s'il fait partie d'un échantillon contenant des impuretés. C'est pourquoi on préfère parfois préparer des échantillons contenant des phases secondaires, mais dont on maîtrise bien la composition de la phase CZTS.

II.4.5.a Obtenir un échantillon de type A ou B

Pour obtenir une phase de type A de la composition souhaitée (par exemple $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{1.1}\text{SnS}_4$), on s'intéresse au rapport Cu/Zn correspondant (ici 1.64), et on prépare un échantillon de composition respectant ce rapport, mais avec un excès d'étain (flèches et zone rouge Figure 18). Afin de respecter les degrés d'oxydation Sn(IV) et S(-II), un excès de soufre en quantité molaire deux fois plus importante est également ajouté, ce qui revient à cibler une composition k (CZTS) + $(1-k)$ (SnS_2). Par exemple le mélange correspondant à $\text{Cu}_{1.64}\text{Zn}\text{Sn}_{1.09}\text{S}_4$ correspond aussi à k ($\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{1.1}\text{SnS}_4$) + $(1-k)$ (SnS_2), avec $k \approx 0.83$. Cette méthode s'est montrée très efficace : on obtient bien un échantillon biphasé, avec une phase CZTS de la composition souhaitée, et du SnS_2 dans une quantité conforme aux attentes. Toutefois, des traces de SnS ou Sn_2S_3 ont également pu être observées. Il est également possible de retirer une grande partie du SnS_2 : à condition d'utiliser un tube assez grand lors de la synthèse la majeure partie de SnS_2 se présente sous forme de plaquettes millimétriques agrégées (comme une rose des sables) à la surface de l'échantillon, que l'on peut donc facilement retirer à l'ouverture.

Les composés de type B sont obtenus en ciblant la composition souhaitée, mais toutes les synthèses correspondant à $\text{Sn/S} < 0.985$ (soit la quantité minimale d'étain possible pour une phase CZTS) mènent à des phases CZTS de type B (zone grise Figure 18).

II.4.5.b Contrôler la composition d'un échantillon de type (A+B)

On peut de la même manière obtenir des échantillons de type A+B pour des rapports Cu/Zn pour lesquels les compositions uniquement de type A ne sont pas possibles (zone bleue Figure 18). En particulier, en ciblant des compositions correspondant à $\text{Cu/Zn} < 1.44$ et $\text{Sn/S} > 0.985$ (zone verte Figure 18), on obtient des échantillons dont la phase CZTS est de composition très proche de l'écart maximal à la stœchiométrie pour les composés pauvres en cuivre et riches en zinc (c'est à dire $\text{Cu}_{1.70}\text{Zn}_{1.18}\text{Sn}_{0.985}\text{S}_4$ ce qui correspond à $\text{Cu/Zn}=1.44$).

Pour obtenir les phases CZTS d'autres compositions (zone hachurée Figure 18), la seule solution est de viser la composition voulue. Or sans un maximum de précautions pour

contrôler la quantité d'étain, on obtient notamment généralement des phases moins écartées de la stœchiométrie que ce qui était ciblé, contenant plusieurs impuretés, et avec une reproductibilité limitée. Ainsi, pour obtenir des composés de type A+B de la composition souhaitée, des tubes de faible section sont utilisés, et l'espace vide comblé par un barreau de silice : ainsi la quantité d'étain évaporée est quasi nulle.

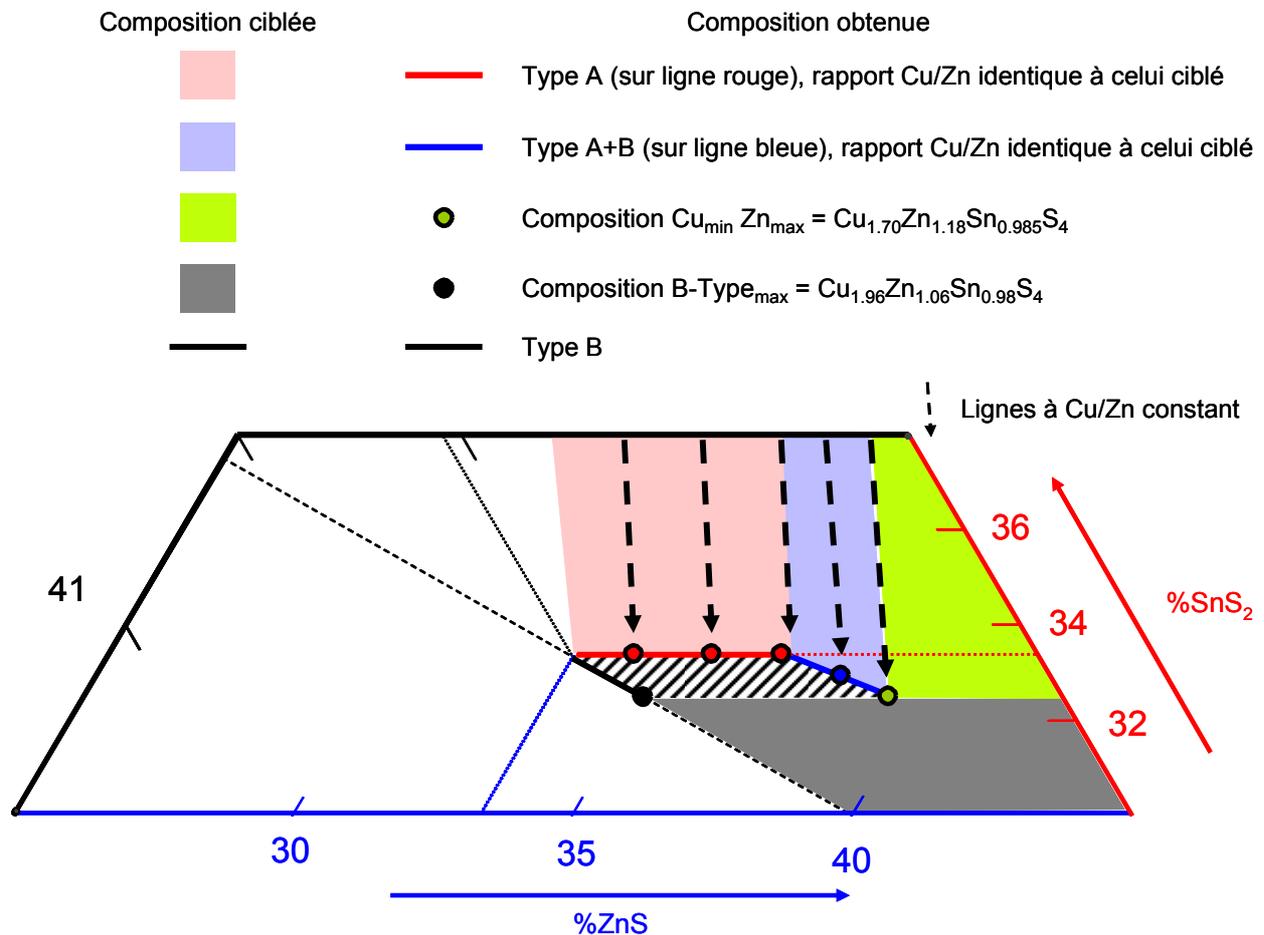


Figure 18 : Corrélation entre les compositions ciblées et obtenues pour des synthèses sans agent de transport.

II.4.5.c Phases riches en étain

Les composés riches en étain (type A+C) n'ont été obtenus qu'en recuisant des échantillons non-stœchiométriques en présence d'agent de transport. La composition des phases obtenues est mal maîtrisée et varie très fortement entre plusieurs cristaux d'une même préparation : des cristaux sont récupérés des deux côtés du tube, ils sont généralement stœchiométriques d'un côté, et pauvres en cuivre/riches en zinc de l'autre. Les dimensions du tube utilisé, la quantité et le type d'agent de transport (I_2 , I_3Cl_3) ainsi que la composition de l'échantillon recuit semblent être les facteurs à prendre en compte. Ce type d'échantillon n'étant pas celui qui nous intéresse, ces différents facteurs n'ont pas été étudiés en profondeur.

II.5 Conclusion

La préparation d'un grand nombre d'échantillons (plus de 100) et le soin apporté aux analyses chimiques (voir annexe B) ont permis de confirmer l'existence d'écarts à la stœchiométrie, puis de déterminer les lois de substitutions associées, de mesurer les écarts maximums à la composition stœchiométrique et enfin d'améliorer grandement la reproductibilité des synthèses et la composition des échantillons obtenus. Un diagramme de phases (Figure 16) et des échantillons de référence pour l'étude structurale et pour l'envoi à des laboratoires partenaires ont ainsi été obtenus.

III Etude structurale par diffraction des rayons X

III.1 Description des structures

Au début de cette thèse, seule la structure de CZTS stœchiométrique ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) était décrite dans la littérature. Le plus souvent la structure proposée était la structure k esterite ordonnée, mais un débat existait encore quant à la possibilité d'obtenir la phase stannite⁶³ (Figure 19), notamment pour des échantillons non-stœchiométriques. La principale différence entre ces structures est l'occupation des sites $2a$ et $2c$ par du cuivre ou du zinc (voir Tableau 9 et Figure 14).

La raison principale qui ne permettait pas de trancher définitivement entre deux modèles est que l'étude de la structure de ces composés par diffraction des rayons X rencontre une difficulté majeure : le cuivre et le zinc sont très proches dans le tableau périodique. Par conséquent les facteurs de diffusion atomiques de ces deux éléments sont presque identiques dans les conditions expérimentales standard de laboratoire, ce qui rend les deux structures potentielles très difficilement différentiables.

Différentes  tudes^{24,25,64} ont été menées par diffraction des rayons X sur monocristal à partir des composés $\text{Cu}_2(\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x})\text{SnS}_4$. Elles ont montr e que lorsque le taux de fer est  lev e, les composés adoptent la structure stannite. Au contraire, les composés pauvres en fer cristallisent selon le modèle structural k esterite. Ces résultats ont été confirm es par diffraction des neutrons.⁶⁵ Toutefois, aucune étude n'a port e sur des échantillons non-stœchiométriques, et la plupart du temps seuls les modèles stannite et k esterite ont été  tudi es, alors que comme on le verra un peu plus loin une troisième structure – la k esterite désordonnée – doit être considérée. Un des objectifs de cette thèse est donc de reprendre l'étude de la structure d'échantillons stœchiométriques en prenant en considération cette troisième structure, et de déterminer la structure d'échantillons non-stœchiométriques.

III.1.1 Description des structures : k esterite ordonnée et stannite

Les structures k esterite et stannite sont décrites dans des mailles quadratiques, qui dérivent toutes les deux de la structure ZnS sphalerite et tirent leur nom de minéraux naturels de formule générale $\text{Cu}_2(\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x})\text{SnS}_4$ (la stannite est plus riche en fer que la k esterite).²⁴ Pour ces minéraux, le rapport c/a des paramètres de maille est proche de 2, et la principale différence est l'organisation des cations (voir Figure 19 & Tableau 10) : dans la structure

kësterite, décrite dans le groupe d'espace $I-4$, les plans perpendiculaires à l'axe c sont constitués ainsi :

- Plan $z = 0$: Cu^{I} & Sn^{IV} / plan $z = \frac{1}{4}$ (Zn,Fe^{II}) & Cu^{I}

Alors que dans la structure stannite (groupe d'espace $I-42m$), la répartition est la suivante :

- Plan $z = 0$: (Fe,Zn^{II}) & Sn^{IV} / plan $z = \frac{1}{4}$: Cu^{I}

Cette organisation fait apparaître deux éléments de symétrie supplémentaires (deux miroirs diagonaux). Le chalcogène est situé sur ces miroirs, la structure stannite est donc décrite dans un groupe d'espace plus symétrique ($I-42m$) que la kësterite ordonnée⁶⁶.

Tableau 10 : Positions atomiques dans les structures kësterite (KS) et stannite (ST).

Site	$2a$	$2b$	$2c$	$2d$	$4d$	$8g$	$8i$
x	0	0.5	0	0.5	0	x	x
y	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	y	x
z	0	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	z	z
KS ($I-4$)	Cu	Sn	Cu	Zn		S,Se	
ST ($I-42m$)	Zn,Fe	Sn			Cu		S,Se

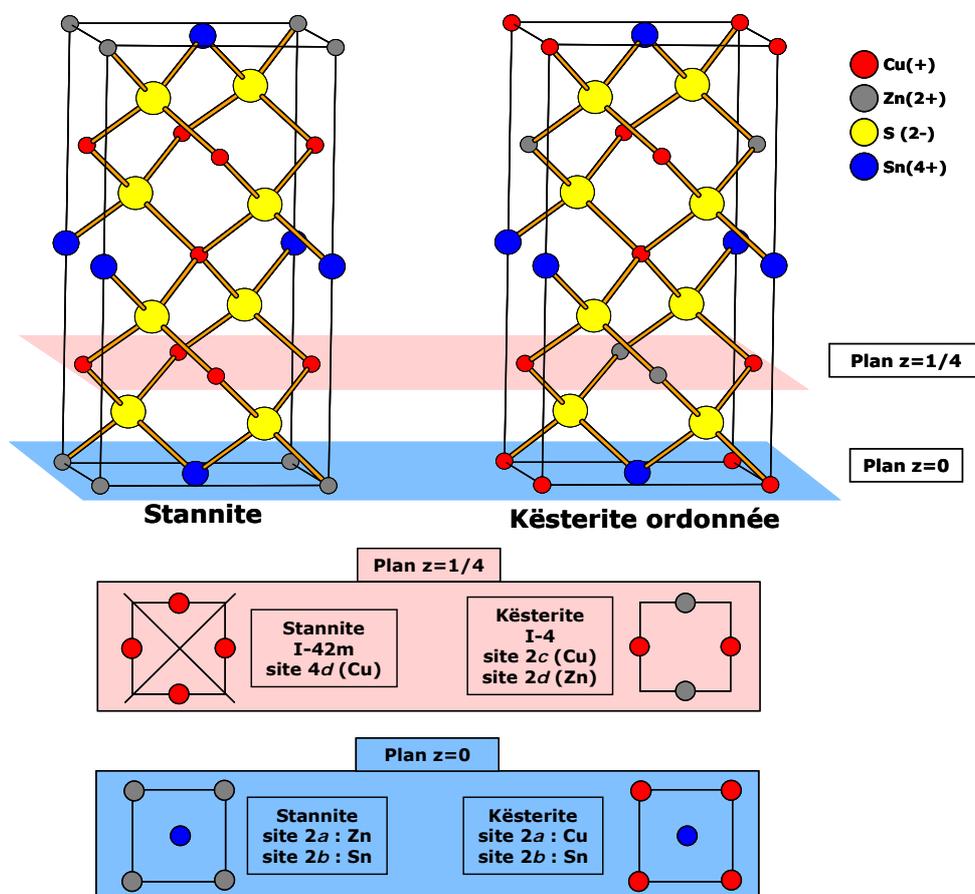


Figure 19 : Représentations des structures stannite (à gauche) et kësterite ordonnée (à droite).

III.1.2 Kësterite ordonnée et kësterite désordonnée

Il existe deux variantes de la structure kësterite, qui diffèrent uniquement par l'organisation des atomes dans le plan cuivre/zinc (plan $z = 1/4$) : d'une part la structure kësterite ordonnée (groupe d'espace $I-4$), décrite dans le paragraphe précédent, dans laquelle les atomes de cuivre et de zinc occupent chacun un site distinct (respectivement $2c$ pour le cuivre et $2d$ pour le zinc), d'autre part la structure kësterite désordonnée, dans laquelle les atomes dans le plan cuivre/zinc sont distribués aléatoirement, ce qui résulte en un unique site : $4d$ et en un groupe d'espace plus symétrique ($I-42m$) (Tableau 11, Figure 20, Figure 21).

Tableau 11 : Positions atomiques dans les structures kësterite (KS) et kësterite désordonnée (dis-KS).

Site	$2a$	$2b$	$2c$	$2d$	$4d$	$8g$	$8i$
x	0	0.5	0	0.5	0	x	x
y	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	y	x
z	0	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	z	z
KS ($I-4$)	Cu	Sn	Cu	Zn		S,Se	
Dis-KS ($I-42m$)	Cu	Sn			Cu,Zn		S,Se

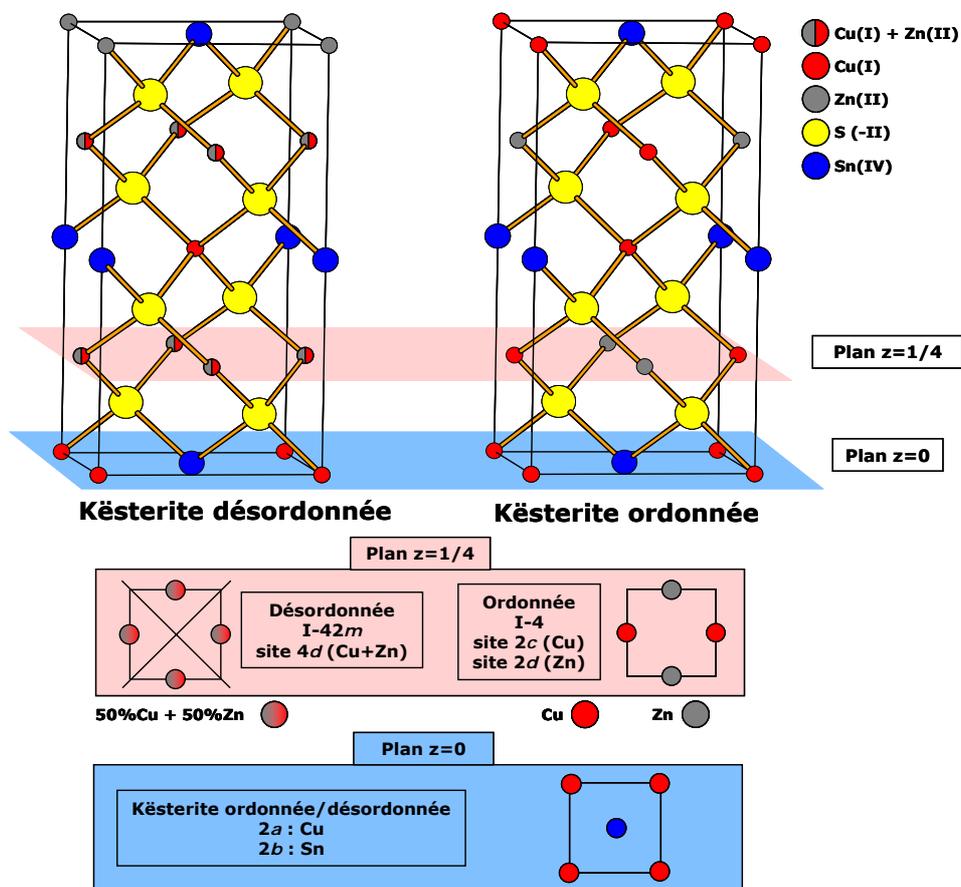


Figure 20 : Représentations des structures kësterite désordonnée (à gauche) et kësterite ordonnée (à droite).

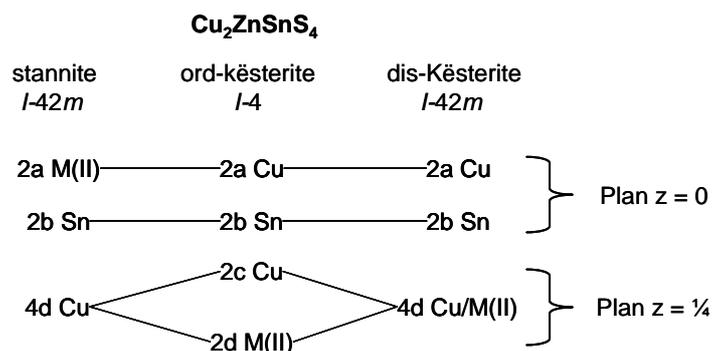


Figure 21 : Comparaison schématique des structures kësterite ordonnée, kësterite désordonnée et stannite.

Plusieurs auteurs ont apporté des preuves convaincantes que des composés présentés comme ayant une composition proche de la stœchiométrie adoptent la structure kësterite ordonnée plutôt que stannite. Cependant, plusieurs indices suggèrent que des composés puissent adopter plutôt la structure kësterite désordonnée :

- 1) Une observation au microscope électronique à transmission sur un échantillon non stœchiométrique montre que les atomes de cuivre et du zinc peuvent être désordonnés à l'échelle locale (il y a des défauts dans l'enchaînement -Cu-Zn-Cu-Zn- du plan $z = 1/4$).⁴⁴
- 2) Une étude par diffraction des neutrons menée sur des échantillons préparés par voie solide suggère un important désordre dans le plan $z = 1/4$. Ainsi le site 2c ne serait pas occupé exclusivement par du cuivre et le site 2d exclusivement par du zinc, mais les deux atomes occuperaient partiellement les 2 sites.^{65,67}
- 3) Des calculs indiquent que l'énergie de formation du défaut $\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}$ est très faible, et qu'il peut donc se former en grande concentration.^{57,60,61}
- 4) Une étude par spectroscopie Raman suggère que dans une préparation de CZTS, certains grains correspondent à une phase de groupe d'espace *I-42m* (comme la kësterite désordonnée) et non pas *I-4* (comme la kësterite ordonnée).^{63,68}

L'expérience (1) montre qu'à l'échelle atomique (MET), les sites 2c et 2d peuvent être occupés par un atome de cuivre ou de zinc, alors que dans le modèle kësterite ordonnée ces sites ne sont pas partagés. Toutefois des écarts à la stœchiométrie pourraient expliquer ce phénomène et cette expérience ne donne pas d'ordre de grandeur de la concentration de ce défaut.

L'expérience (2) apporte une information supplémentaire : ce défaut a une concentration suffisamment importante pour modifier l'occupation moyenne des sites 2c et 2d, la diffusion

des neutrons étant réalisée sur plusieurs centaines de mg de poudre. Cette information est appuyée par les calculs (3).

Enfin, l'expérience (4) suggère des grains de CZTS cristallisés dans un groupe d'espace $I-42m$. Or l'hypothèse d'une structure stannite pour des composés stœchiométriques sans fer a été rejetée. Toutefois si on considère une répartition aléatoire du plan $z = \frac{1}{4}$ par le cuivre et le zinc la structure se retrouve décrite dans le groupe d'espace $I-42m$ (voir Tableau 11 & Figure 20), ce qui expliquerait le résultat de l'expérience (4). (NB : dans le groupe d'espace $I-42m$ le chalcogène est en position xxz et non pas xyz . Les valeurs expérimentales de x et y sont très proches, on ne peut donc pas utiliser ce point pour sélectionner une structure plutôt qu'une autre).

Enfin, Des calculs complémentaires⁶¹ affirment que ce défaut crée une diminution du gap de 0.1eV. Une étude par photoluminescence⁶⁹ conclut, sur la base de ces calculs, qu'au sein d'une préparation de CZTS certains grains sont de phase k esterite, et d'autres k esterite d sordonn e.

III.2 Etude des composés CZTS par DRX au laboratoire

III.2.1 Qu'attendre de la DRX conventionnelle sur poudre ?

La diffraction des rayons X sur poudre ne permet pas une étude structurale approfondie, mais fournit cependant des informations intéressantes. En premier lieu, elle permet d'identifier (via le groupe d'espace et les paramètres de maille) les différentes phases cristallis es d'un échantillon, avec un minimum de temps de préparation (l'observation au MEB coupl e à l'analyse EDX permet de visualiser également les phases amorphes mais est beaucoup plus coûteuse en temps).

Dans le cas de nos composés il faut cependant faire face à une difficulté particulière lorsque l'on veut rechercher la présence de sulfure de zinc : la structure de CZTS k esterite est proche d'un empilement $a \times a \times 2a$ de deux mailles de ZnS, avec le remplacement d'une partie des atomes de zinc par des atomes de cuivre et d'étain. Cette similitude et le fait que les paramètres de maille a_{ZnS} , a_{CZTS} et $(c_{CZTS})/2$ sont proches ont pour conséquence que les distances interréticulaires, et donc les pics de diffraction sont très proches. Il faut donc une très bonne résolution instrumentale et des poudres très bien cristallis es pour les séparer, mais aussi une quantité suffisante de ZnS - Figure 22).

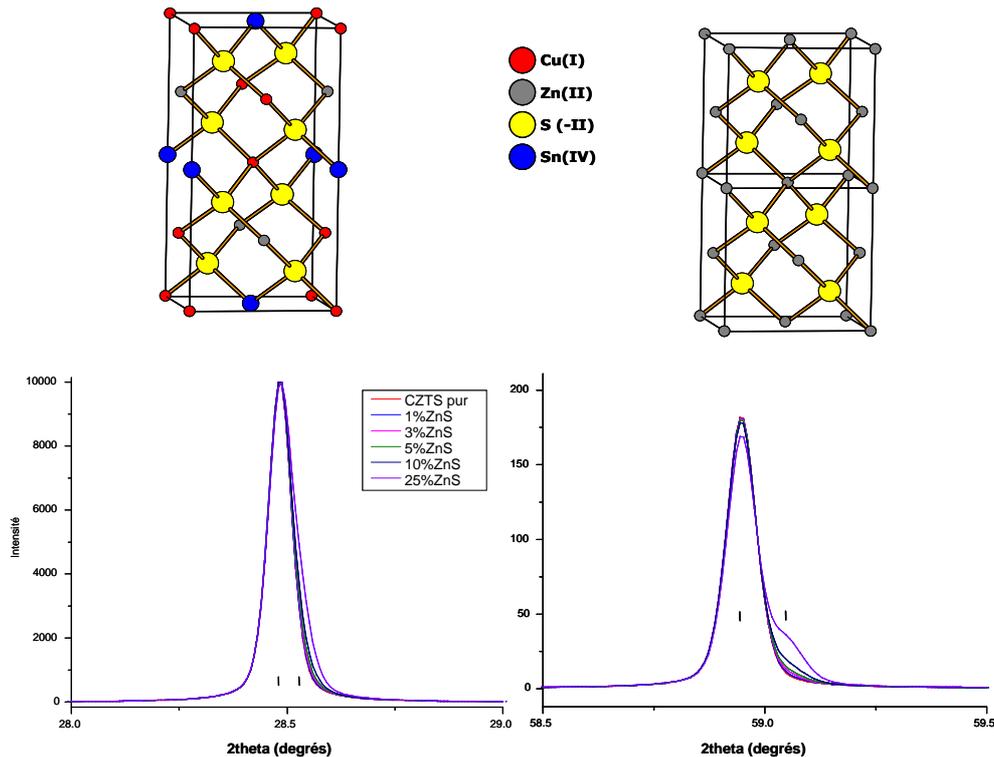


Figure 22 : Représentation des structures k esterite ordonnée (en haut à gauche) et d'un empilement $a \times a \times 2a$ ZnS (en haut à droite). Diffractogrammes simul es de mélanges CZTS + ZnS (en bas).

Les diffractogrammes pr esent es sont des simulations de mélanges de CZTS et ZnS contenant 0, 1, 3, 5, 10 et 25% volumique de ZnS. Un volume de ZnS inférieur à 5% ne semble pas observable.

La diffraction des rayons X sur poudre doit également permettre d'obtenir des informations structurales via un affinement utilisant la méthode de Rietveld. Dans notre cas, plusieurs problèmes limitent la fiabilité des résultats :

1) On ne peut pas différencier cuivre et zinc dans les conditions du laboratoire car les facteurs de diffusion atomique de ces éléments sont trop proches. (NB : L'apparition de lacunes et une variation de la teneur en étain peuvent être mises en évidence mais les écarts à la st ochi m trie dans ces composés sont très limités)

2) Nous disposons de deux diffractomètres : l'un utilisant la géométrie Bragg Brentano, qui a une résolution angulaire suffisante pour mesurer indépendamment l'intensité de deux pics proches, mais qui est sensible à l'orientation préférentielle de nos échantillons. L'autre utilise la géométrie Debye-Scherrer qui permet de s'affranchir de l'orientation préférentielle, mais a une moins bonne résolution angulaire. Le problème est que cette géométrie est très sensible à l'absorption, importante dans CZTS (ordre de grandeur $\mu = 55 \text{ mm}^{-1}$), dont la correction est imprécise et a un effet sur les intensités plus important que les écarts attendus.

Ainsi, il n'est pas possible d'étudier la structure de composés CZTS par l'affinement de Rietveld de diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre obtenus au laboratoire.

III.2.2 Etude par DRX sur poudre –Evolution des paramètres de maille

Lorsqu'un composé est suffisamment pur ou que ses pics de diffraction ne se recouvrent pas avec ceux d'une autre phase, on peut déterminer précisément ses paramètres de maille via un affinement par la méthode de LeBail.

On peut tirer quelques informations de ces paramètres de maille. Tout d'abord, la substitution de type A ($V_{Cu} + Zn_{Cu}$) crée des lacunes dans la structure : on observe clairement une diminution des paramètres de maille d'autant plus importante que ce taux de lacunes est important (Figure 23).

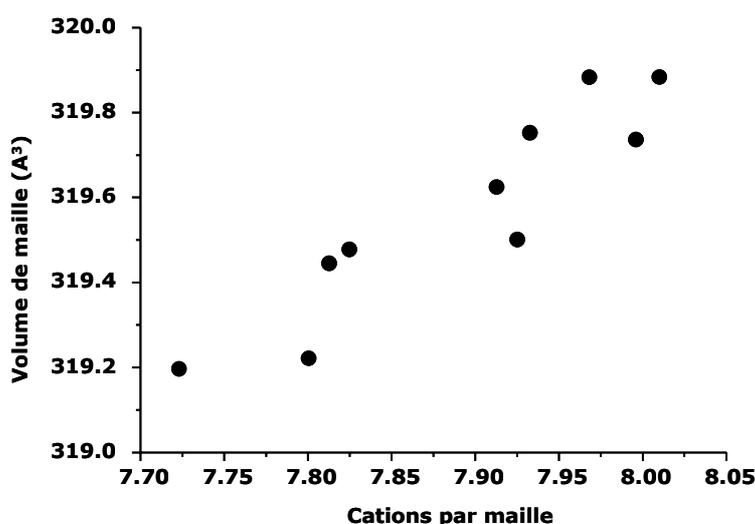


Figure 23 : Evolution du volume de maille de CZTS en fonction du taux de lacunes.

Le taux de lacunes est obtenu à partir des analyses de composition par microsonde (voir annexe A), et le volume de maille par affinement de LeBail, les incertitudes sont proches de 0.02 cations par maille et 0.01 Å³.

La deuxième information provient du rapport c/a des paramètres de maille : des calculs suggèrent qu'un échantillon de structure k sterite d sordonn e doit avoir un volume de maille légèrement supérieur à un échantillon de structure k sterite ordonn e.¹⁵ Un échantillon stoechiométrique a donc été séparé en quatre échantillons « fils », qui ont subi des recuits à la même température, mais suivis d'un refroidissement à des vitesses différentes : cette méthode permet d'obtenir quatre échantillons de même composition, mais présentant des niveaux de désordre dans le plan cuivre/zinc d'autant plus grands que la vitesse de refroidissement est  lev e (voir détails paragraphe IV.1.2.a). On observe que l'augmentation du désordre est accompagn e d'une augmentation du seul paramètre de maille c , mais pas du paramètre a (Figure 24). Le même traitement a été appliqué à des échantillons de compositions différentes, et dans tous les cas, le rapport c/a des paramètres de maille est systématiquement compris entre 1.9924(1) et 1.9937(1) pour les échantillons peu désordonnés, et entre 1.9943(1) et 1.9960(1) pour les échantillons fortement désordonnés (Figure 25).

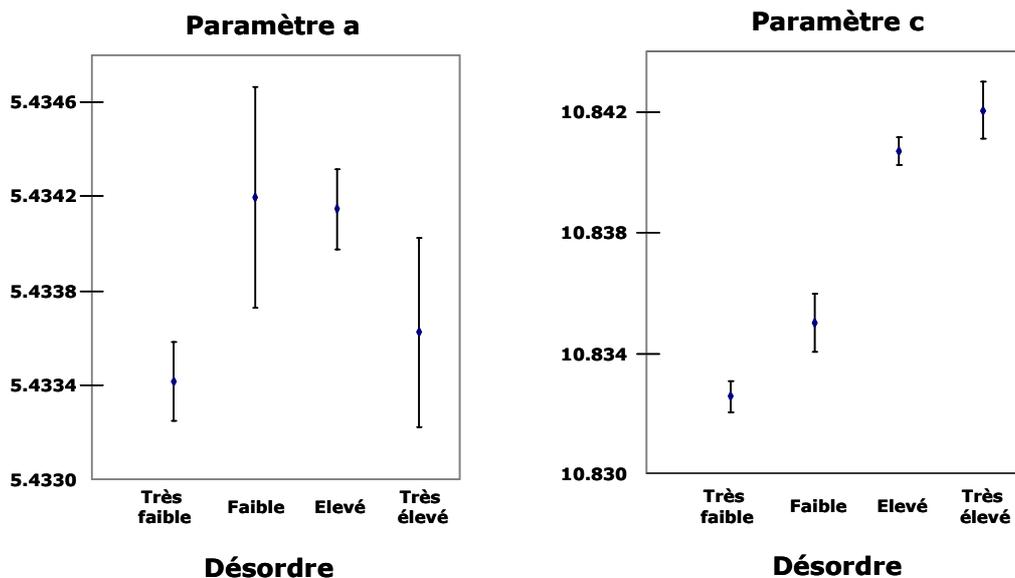


Figure 24 : Evolution des paramètres de maille d'un échantillon stœchiométrique en fonction du désordre.

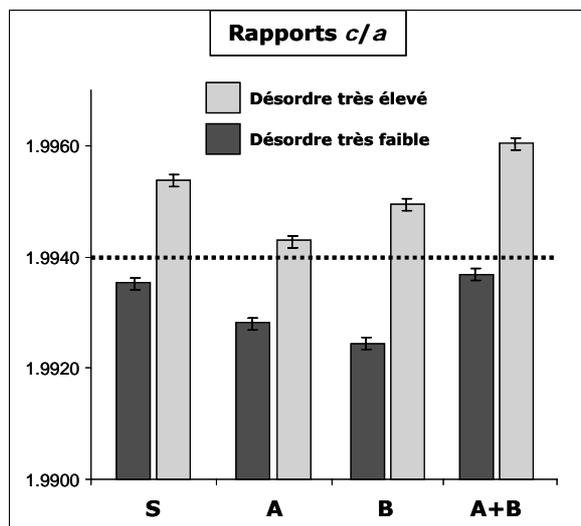


Figure 25 : Rapports c/a des paramètres de maille d'échantillons de différentes compositions très faiblement (en foncé) et très fortement (en clair) désordonnés.

S, A, B et A+B représentent le type de composition, soit respectivement Stœchiométrique, de type A, de Type B et de type A+B. Pour chacun des type de composition, les deux échantillons présentés sont issus du même batch et ont donc strictement la même composition.

Ainsi, la diffraction des rayons X sur poudre permet d'avoir une information rapide sur la pureté d'un échantillon (hors phases amorphes), et d'avoir une indication concernant son type de composition et son désordre (un volume de maille plus faible traduit la présence de lacunes et le rapport des paramètres de maille c/a est plus grand pour les échantillons de structure désordonnée).

III.2.3 La diffraction des rayons X sur monocristal

La diffraction des rayons X sur monocristal permet de s'intéresser non plus seulement aux paramètres de la maille, mais également à son contenu. Le diffractomètre utilisé au laboratoire utilise une source de rayons X à base de molybdène (qui produit donc des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Cela ne permet pas de distinguer clairement le cuivre du zinc, car dans ces conditions leurs facteurs de diffusion atomiques sont très proches (Figure 27). Toutefois l'utilisation de monocristaux a permis d'obtenir de nombreuses informations qui ne sont pas accessibles sur poudre :

- Les réflexions sont mesurées en plus grand nombre, et leur intensité avec une plus grande précision. De plus la correction d'absorption appliquée est fiable, précise, et plus faible avec cette source de rayons X (Mo $K\alpha$) qu'avec celle utilisée pour les expériences sur poudre (Cu $K\alpha$). Cela permet de déterminer sans ambiguïté la position des lacunes, et de s'intéresser aux légers écarts à la stœchiométrie de l'étain.
- L'affinement de la position du soufre dans la maille est possible : on peut ainsi déterminer les distances soufre-cations et donc s'intéresser à la valence des éléments.

III.2.3.a Remarque sur les macles dans CZTS

Les monocristaux obtenus ont des dimensions de l'ordre de $50 \times 50 \times 50 \text{ \mu m}$ et le diffractomètre pour monocristaux utilisé au laboratoire est un Nonius Kappa CCD, avec une source Mo $K\alpha$. La plupart des monocristaux prélevés dans nos préparations se révèlent maclés, leurs clichés de diffraction ne peuvent donc pas être totalement intégrés dans la maille quadratique standard des structures étudiées. Une analyse détaillée de reconstructions de plans du réseau réciproque suggère qu'il s'agit d'une macle par pseudo-mériédrie réticulaire.^{70,71} La loi de macle correspond à un axe 2 le long de la direction $-a^* + b^* + 2c^*$ de la maille quadratique standard. Par conséquent, le cliché de diffraction est intégré dans une grande maille orthorhombique de paramètres proches de : $a_{\text{ortho}} = \sqrt{2} \times a_{\text{tetra}}$, $b_{\text{ortho}} = \sqrt{3} \times c_{\text{tetra}}$, $c_{\text{ortho}} = \sqrt{(3/2)} \times a_{\text{tetra}}$, puis la maille quadratique est obtenue par la relation (1).

Dans le programme JANA, utilisé pour les affinements, la matrice (2) est utilisée comme matrice de passage d'une macle à l'autre (les troisième et quatrième décimales varient très légèrement en fonction des paramètres de maille de l'échantillon.

$$(1) : (a \ b \ c) = (a_o \ b_o \ c_o) \begin{pmatrix} 1/2 & -1/6 & 1/3 \\ 1/2 & 1/6 & -1/3 \\ 0 & 1/3 & 4/3 \end{pmatrix} \qquad (2) : \begin{pmatrix} -0.3343 & -0.6657 & -0.3343 \\ -0.6657 & -0.3343 & 0.3343 \\ -1.3314 & 1.3314 & -0.3314 \end{pmatrix}$$

III.2.3.b Etude de la structure d'un échantillon stœchiométrique

Un monocristal a été prélevé d'un échantillon dont la composition est très proche de la stœchiométrie ($\text{Cu}_{1.97(1)}\text{Zn}_{1.01(1)}\text{Sn}_{1.01(1)}\text{S}_{4.00(2)}$). En raison de la présence de maillage, son cliché de diffraction a été intégré dans une maille orthorhombique, puis la matrice de transformation adéquate appliquée (voir paragraphe III.2.3.a). La forme et les dimensions du cristal ont pu être correctement estimées afin d'appliquer des corrections d'intensité dues à l'absorption.

Ces clichés de diffraction peuvent être affinés selon différents modèles, afin de les comparer. Ainsi les modèles k sterite ordonn e et stannite conduisent respectivement aux facteurs résiduels suivants lors de l'affinement structural : $R(\text{obs}) = 3.71$ et 3.29 (voir Tableau 12). Ces résultats sont proches à cause de la faible différence observable entre cuivre et zinc. Bien que le modèle stannite donne de meilleurs facteurs résiduels, on ne peut trancher en sa faveur : en effet il est décrit dans un groupe d'espace plus symétrique (groupe $I-42m$) que le modèle k sterite ordonn e ($I-4$). Par conséquent certaines réflexions sont équivalentes et donc moyenn es. Il y a donc beaucoup moins de réflexions indépendantes dans le groupe d'espace $I-42m$ ce qui a tendance à améliorer les facteurs de qualité de l'affinement. Ainsi une légère amélioration des facteurs R ou des résidus de Fourier ne permet pas de valider une structure plutôt que l'autre.

Afin de déterminer la répartition des cations (plans Cu/Sn & Cu/Zn vs Zn/Sn & Cu/Cu), on utilise une structure « pseudo-stannite », dans laquelle les cations sont répartis de la même manière que dans la stannite, mais décrite dans le groupe $I-4$. Cette structure peut donc être compar e à la structure k sterite. De la même façon, les structures stannite et k sterite d sordonn e sont décrites dans le groupe $I-42m$, elles peuvent donc être compar es afin de déterminer le plan dans lequel sont situés les atomes de zinc.

Les modèles structuraux dans lesquels le zinc est situé dans le plan $z = \frac{1}{4}$ donnent à chaque fois de meilleurs résultats d'affinement (R et extremums de résidus de Fourier plus petits) que ceux pour lequel le zinc est dans le plan $z = 0$. On retient donc le modèle k sterite de répartition des atomes.

Groupe d'espace	Site	2a	2b	2c	2d	4d	8g	8i	R(Obs)	f+/f-
	x	0	0.5	0	0.5	0	x	x		
	y	0	½	½	0	½	y	x		
	z	0	0	¼	¼	¼	z	z		
I-4	KS	Cu	Sn	Cu	Zn		S		3.71	1.49/-0.85
	Ps-ST	Zn	Sn	Cu	Cu		S		3.93	1.57/-1.05
I-42m	Dis-KS	Cu	Sn			Cu+Zn		S	3.08	0.78/-0.98
	ST	Zn	Sn			Cu		S	3.29	1.72/-1.08

Tableau 12 : Détermination du plan occupé par le zinc : comparaison des modèles k sterite (KS) pseudo-stannite (Ps-ST), k sterite d sordonn e (dis-KS) et stannite (ST). f+ et f- sont les extremums des r siduals de Fourier.

Cette localisation du zinc semble plus favorable d'un point de vue électrostatique : dans la configuration k sterite les charges sont réparties dans les plans de la façon suivante : $z = 0$: $\text{Cu}^{\text{I}} / \text{Sn}^{\text{IV}}$ soit 2.5 charges/site en moyenne, contre $\text{Cu}^{\text{I}} / \text{Zn}^{\text{II}}$ soit 1.5 charges par site pour le plan $z = \frac{1}{4}$. Si le site 2a est occupé par du zinc, ces valeurs deviennent 3 et 1 respectivement, ce qui semble intuitivement moins stable (dans ZnS et CIGS cette valeur vaut 2 dans les deux plans). Les calculs d'énergie de Madelung (effectués avec le logiciel Vesta) confirment cette intuition : $E_{\text{Madelung}}(\text{k sterite ordonn e}) = -44.198 \text{ eV/unité asymétrique}$, et $E_{\text{Madelung}}(\text{stannite}) = -44.128 \text{ eV/unité asymétrique}$. La différence est supérieure à l'agitation thermique à température ambiante (25 meV) et est donc significative. De manière plus approfondie, des calculs ab initio dans la litt rature^{15,72,73} et au laboratoire (voir annexe C) ont prédit une stabilité plus grande pour la structure k sterite que la structure stannite.

L'ordre dans le plan cuivre/zinc ne peut pas être discuté en comparant les modèles k sterite et k sterite d sordonn e car ces structures ne sont pas décrites dans le même groupe d'espace. On utilise donc un modèle dans lequel les atomes sont situés à la même position que dans la structure k sterite d sordonn e, mais en utilisant le groupe d'espace de la k sterite ordonn e (I-4), le résultat de l'affinement ne permet pas de préférer un modèle à l'autre (mêmes valeurs de R et de r siduals de Fourier)

On conserve donc comme résultat d'affinement celui utilisant la structure k sterite ordonn e, dont les résultats sont présentés dans le Tableau 13 : tous les indicateurs de la qualité de l'affinement sont satisfaisants : aussi bien le GOF, que les facteurs r siduals (R, Rw) et les extremums des r siduals de Fourier. Les distances interatomiques sont également cohérentes, en particulier les deux liaisons S-Cu sont de longueur très proche, et les calculs de valence d'après la méthode de Brown et Altermatt⁷⁴ sont en plein accord avec les valeurs attendues.

Tableau 13 : Résultats d'affinement d'un monocristal stœchiométrique

Les calculs de valence ont été obtenus en utilisant les coefficients 1.81, 2.09 et 2.40 Å pour les liaisons soufre-cuivre, zinc et étain respectivement.⁷⁵ Les données sont telles que $0 < \sin(\theta)/\lambda < 0.7$.

Modèle		Kësterite ordonnée
Formule Chimique		$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
Groupe d'espace		<i>I</i> -4
Longueur d'onde (Å)		0.71069
$\mu(\text{mm}^{-1})$		15.24
Taille du cristal (mm^3)		$0.075 \times 0.045 \times 0.045$
Correction d'absorption		Aucune
Réflexions indépendantes, observées [$I > 2\sigma(I)$]/paramètres affinés		461,383 / 20
R(obs/all)		3.71/5.38
Rw(obs/all)		8.40/9.47
Fourier +/- ($e^-/\text{Å}^3$)		1.49/-0.85
Position Soufre (x,y,z)		0.2442(5), 0.2437(4), 0.1280(1)
Distances (Å)	S-Cu(2a)	2.335(2)
	S-Cu(2c)	2.337(2)
	S-Zn(2d)	2.333(2)
	S-Sn(2b)	2.410(2)
Valences	Cu (2a / 2c)	0.972(3) / 0.966(3)
	Zn	2.072(6)
	Sn	3.882(11)
	S	1.973(7)
U_{eq} (mÅ^2)	(2a, 2b, 2c, 2d)	18, 9, 12, 17

Les résultats précédemment obtenus par calculs, diffraction des neutrons, et des rayons X sont donc confirmés et affinés dans cette étude. L'étude par diffraction des neutrons ne présente pas de résultat d'analyse de composition, or le rapport des paramètres de maille c/a donné dans l'article présentant ces résultats est supérieur à 2, contrairement à toutes les autres références, ce qui suggère que les échantillons utilisés ne sont pas stœchiométriques.

Dans la littérature, les études par diffraction des rayons X sur monocristal ont été réalisées soit à partir d'échantillons naturels, dans lesquels entre 20 et 25% du zinc est remplacé par du fer^{24,76} soit à partir d'échantillons synthétiques qui semblent non stœchiométriques [Bernardini et al 1990-2000^{25,77} $\text{Cu}/\text{Zn}=1.85$ / Bonazzi et al 2003 $\text{Cu}/\text{Sn}=1.88$ ⁶⁴] sans que les taux d'occupation des sites ne soient modifiés en conséquence.

L'apport du travail présenté ici est de fournir la structure de composés stœchiométriques (confirmée via des mesures de composition précises), en comparant des structures décrites dans le même groupe d'espace. Dans cette thèse, les résultats présentés sont ceux obtenus à

partir d'un seul monocristal de composition stœchiométrique. Ce travail a été réalisé sur plusieurs échantillons, sans variation notable des résultats. Enfin, ces résultats ont pu être utilisés comme point de départ pour des calculs DFT et hybride des gradients de champ électrique (voir annexe C) qui ont été d'un grand intérêt pour interpréter les spectres obtenus en spectroscopie RMN.

III.2.3.c Etude de la structure des composés non stœchiométriques

Il a été montré dans le paragraphe précédent que la structure de CZTS stœchiométrique est k sterite. La distinction k sterite ordonn e ou d sordonn e ne pouvant être faite à partir des donn es enregistr es au laboratoire, elle ne sera plus  voqu e dans cette partie et c'est le modèle k sterite ordonn e qui est retenu, conformément à la littérature. Nous cherchons maintenant à déterminer la structure d'échantillons non stœchiométriques.

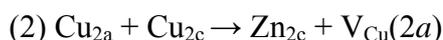
III.2.3.c.1 Composés de type A

Un monocristal a été sélectionné dans un composé très déficient en cuivre et riche en zinc : $\text{Cu}_{1.748(5)} \text{Zn}_{1.166(5)} \text{Sn}_{0.994(5)} \text{S}_{4.00(1)}$ ce qui correspond à une structure lacunaire (de l'ordre de 9 % d'un site cationique). L'excès de zinc et la sous-stœchiométrie en cuivre sont très majoritairement dus à la substitution de type A, on consid rera donc que ce composé est uniquement de type A.

Ce cristal n'est pas maclé et l'absorption a été corrig e de façon empirique via le programme Xshape qui détermine la forme du cristal à partir des variations de l'intensité de réflexions mesur es plusieurs fois. Le site affecté par les lacunes peut être facilement identifié : un affinement avec le modèle k sterite stœchiométrique montre un résidu négatif important sur la carte de Fourier-différence sur le site $2a$, ce qui traduit une densité électronique calcul e (  partir du modèle structural) trop forte par rapport à l'observation (Tableau 14). Le taux d'occupation de ce site est donc affiné et converge vers une valeur inférieure à 1. On pourrait envisager que plusieurs sites soient affectés par les lacunes, or les taux d'occupation des autres sites ne varient pas si on les affine. Toutefois, un très faible taux de lacune (de l'ordre de 1%) ne serait pas identifiable. On considère donc que les lacunes sont situ es uniquement sur le site $2a$.

Le zinc excédentaire peut être envisagé soit sur le site $2a$, soit sur le site $2c$. Etant donné que cet excès est faible et sur un site partagé avec du cuivre, on ne peut utiliser directement l'affinement pour trancher.

Ces deux modèles peuvent être décrits comme ci-dessous :



Les facteurs de qualité de l'affinement ne permettent pas de choisir clairement un modèle plutôt que l'autre. Toutefois, une discussion autour de l'environnement du soufre permet de favoriser le second modèle : en effet le modèle (1) implique des atomes de soufre avec un environnement Cu-Zn-Sn-lacune, et d'autres avec un environnement Cu-Zn-Zn-Sn. Dans les deux cas les charges ne sont pas équilibrées localement, ce qui est très contraignant pour la structure. Le modèle (2) permet de respecter la règle de l'octet et d'équilibrer localement les charges (Figure 26). De plus, en reprenant les remarques sur les charges par plans de cations (voir paragraphe précédent) le modèle 1 n'a pas d'effet, alors que le modèle 2 réduit l'écart des charges moyennes par plan ce qui semble plus favorable.

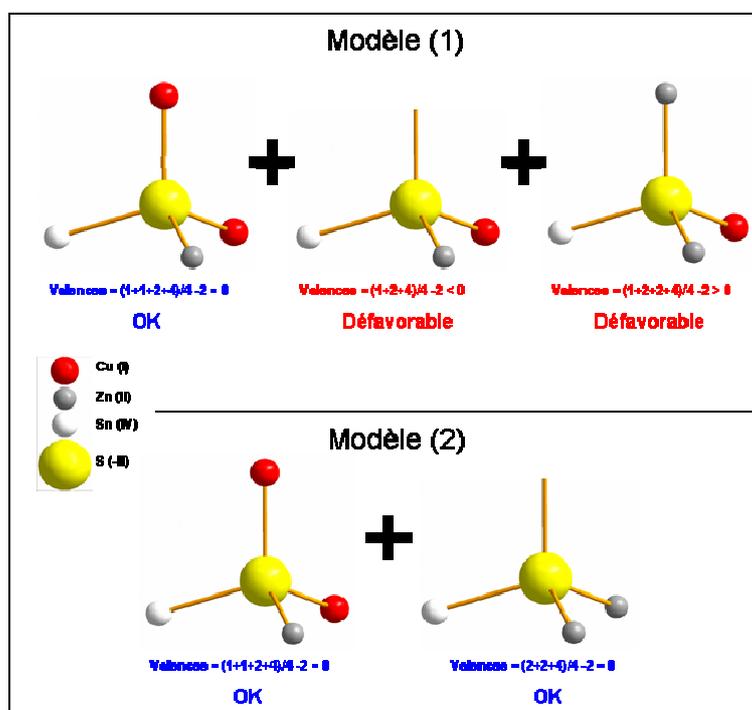


Figure 26 : Effet des modèles de substitution envisagés sur l'équilibre local des charges.

On note que la formule obtenue par cet affinement n'est pas aussi écartée de la stœchiométrie que celle obtenue via les mesures de composition. Toutefois un affinement par diffraction sur monocristal n'est pas un moyen de quantification chimique précise, particulièrement dans notre cas puisque nous ne pouvons pas faire la distinction entre les deux éléments Cu et Zn. Nous avons pu confirmer que les échantillons stœchiométriques adoptent la structure késterite (plans cuivre-zinc et cuivre-étain) plutôt que la structure stannite (plans cuivre et zinc-étain).

Il est important de confirmer que c'est toujours le cas pour des échantillons de composition différente. Comme pour l'échantillon stœchiométrique, les différents modèles testés donnent systématiquement un moins bon résultat lorsque le site 2a est occupé par du zinc, ce qui confirme cette observation. De plus nous avons montré que ce site est lacunaire, or le zinc est en excès dans cette structure. Enfin les considérations électrostatiques sur les charges moyennes par plan présentées pour l'échantillon stœchiométrique restent valables ici. Le modèle de substitution retenu est donc le modèle (2) : $\text{Cu}_{2a} + \text{Cu}_{2c} \rightarrow \text{Zn}_{2c} + \text{VCu}_{2a}$ (voir (Tableau 15)).⁷⁸

Ce travail a été répété avec plusieurs monocristaux prélevés dans plusieurs échantillons de type A ou A+B, et dans tous les cas des lacunes sont trouvées seulement sur le site 2a.

Tableau 14 : Comparaison des résultats d'affinement selon différents modèles structuraux

f+ et f- représentent les extremums des résidus de Fourier-différence, sof est le taux d'occupation normalisé à 1

Modèle	2a (sof)	2b (sof)	2c (sof)	2d (sof)	R(obs)	f+	f-	Composition
KS-Stoecho	Cu (1)	Sn (1)	Cu (1)	Zn (1)	2.45	0.8	-0.8	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
Pseudo-ST	Zn (1)	Sn (1)	Cu (1)	Cu (1)	3.15	1.2	-1.7	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
KS-(1)	Cu (0.882) Zn (0.059)	Sn (1)	Cu(1)	Zn (1)	2.00	0.5	-0.7	$\text{Cu}_{1.88}\text{Zn}_{1.06}\text{SnS}_4$
KS-(2)	Cu (0.944)	Sn(1)	Cu(0.944) Zn(0.056)	Zn(1)	2.00	0.5	-0.7	$\text{Cu}_{1.88}\text{Zn}_{1.06}\text{SnS}_4$

Tableau 15 : Résultats de l'affinement avec le modèle retenu : lacunes en 2a et excès de zinc en 2c

Modèle	Kësterite ordonnée
Formule Chimique	$\text{Cu}_{1.88}\text{Zn}_{1.06}\text{SnS}_4$
Groupe d'espace	<i>I</i> -4
Longueur d'onde (Å)	0.71069
$\mu(\text{mm}^{-1})$	15.07
Taille du cristal (mm^3)	$0.04 \times 0.04 \times 0.04$
Correction d'absorption	Forme du cristal mesurée puis optimisée par Xshape
Réflexions indépendantes, observées [$I > 2\sigma(I)$]/paramètres	687, 668 / 20
R(obs/all)	2.00/2.02
Rw(obs/all)	5.63/5.64
Fourier +/- ($e^-/\text{Å}^3$)	0.51/-0.71
Position Soufre (x,y,z)	0.2439(1), 0.2436(1), 0.1277(1)
U_{eq} (2a, 2b, 2c, 2d) ($\text{m}\text{Å}^2$)	18, 11, 15, 17

III.2.3.c.2 Composés de type B

L'étude de l'impact sur la structure de la substitution de type A par diffraction des rayons X est possible car l'apparition de l'ordre de 10 % de lacunes sur un site modifie notablement son facteur de diffusion correspondant et donc son facteur de structure. Dans le cas de la substitution de type B ($2Zn_{Cu} + Zn_{Sn}$), les écarts à la stœchiométrie sont très faibles, l'impact sur les facteurs de structure est donc très limité. La proximité des facteurs de diffusion atomiques du cuivre et du zinc limite encore plus la possibilité d'étudier l'impact de la substitution B sur la structure. Ainsi, nous avons préféré consacrer d'avantage de temps à l'étude de ces composés par spectroscopie RMN que l'on attend plus efficace pour étudier la structure de ces composés. (Voir chapitre IV.1)

III.2.3.c.3 Composés riches en cuivre

Les composés riches en cuivre sont également pauvres en zinc et riches en étain. Encore une fois, la proximité des facteurs de diffusion atomique du cuivre et du zinc fait que l'on ne peut s'intéresser qu'à la variation de composition de l'étain.

Un monocristal a été prélevé d'un échantillon riche en cuivre, dont la composition mesurée par EDX est $Cu_{2.13}Zn_{0.84}Sn_{1.04}S_4$. L'affinement de la structure nécessite une formule respectant rigoureusement l'équilibre des charges et comportant 4 cations par maille, on utilise donc la formulation approchée $Cu_{2.12}Zn_{0.82}Sn_{1.06}S_4$, et on compare les modèles dérivés de la structure kèsterite ordonnée avec l'excès d'étain en $2a$, $2c$ et $2d$ (voir Tableau 16, modèles A, C et D respectivement). Il apparaît clairement que malgré la faible quantité d'étain supplémentaire, l'affinement est meilleur en plaçant cet excès dans le plan cuivre/zinc que sur le site de cuivre du plan cuivre-étain. L'affinement dans le groupe d'espace $I-42m$, utilisant la structure dérivée de la kèsterite désordonnée aboutit à la même conclusion.

Tableau 16 : Résultats d'affinements avec plusieurs modèles des données enregistrées à partir de l'échantillon riche en cuivre.

f+ et f- sont les extremums des résidus de Fourier, exprimés en ($e/\text{Å}^3$)

Modèle	2a (sof)	2b (sof)	2c (sof)	2d (sof)	R (obs)	f+	f-
KS-A	Cu (0.94) Sn(0.06)	Sn (1)	Cu (1)	Zn (0.82) Cu(0.18)	3.73	1.7	-1.2
KS-C	Cu (1)	Sn (1)	Cu(0.94) Sn(0.06)	Zn (0.82) Cu(0.18)	3.57	1.4	-0.9
KS-D	Cu (1)	Sn(1)	Cu(1)	Zn(0.82) Cu(0.12) Sn(0.06)	3.57	1.4	-0.9

III.3 La DRX en conditions résonantes

L'étude sur monocristal a fourni de nombreuses informations, mais laisse également quelques ambiguïtés, dues à la difficulté de distinguer le cuivre du zinc. La technique de diffraction anormale permet de les distinguer clairement, en utilisant des rayons X incidents de longueur d'onde proche du seuil d'absorption d'un de ces deux éléments.^{79,80}

Dans les conditions habituelles (énergie des rayons X loin du seuil d'absorption d'un élément), on peut considérer que le facteur de diffusion atomique d'un atome est $f(\text{atome}) = f(\sin(\theta)/\lambda)$, avec $f(0) = Z$, le nombre d'électrons de l'atome. Lors des expériences au laboratoire, on considère qu'on est dans ces conditions, les facteurs de diffusion atomique du cuivre et du zinc sont donc très proches, rendant ces deux atomes très difficiles à différencier (voir Figure 27).

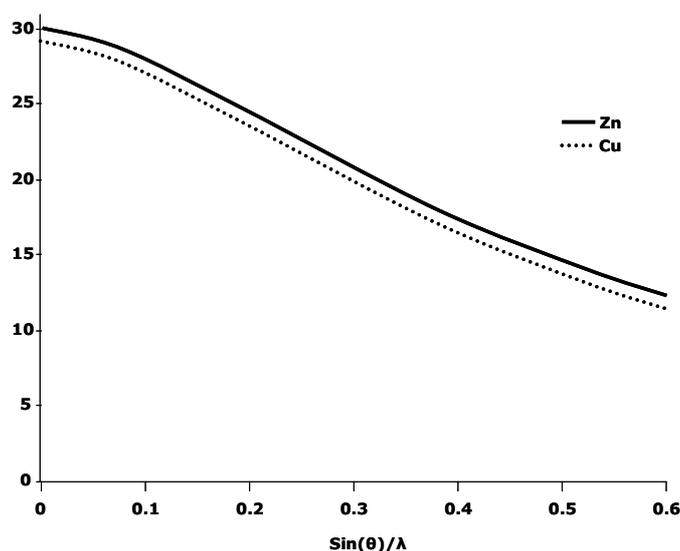


Figure 27 : Facteurs de diffusion atomiques du cuivre et du zinc dans des conditions standard. Le fait que le degré d'oxydation du zinc soit supérieur à celui du cuivre réduit encore cet écart dans la structure CZTS.

Lorsque l'on utilise un rayonnement dont l'énergie des photons est proche de l'énergie de liaison des électrons des couches internes, les fréquences propres des liaisons noyaux-électrons sont proches de la fréquence du rayonnement incident : il peut donc y avoir un couplage qui se traduit par de la dispersion (diffusion non cohérente, qui ne participe donc pas au phénomène de diffraction)⁸¹ que l'on appelle diffusion anormale, et le facteur de diffusion atomique devient : $f(\text{atome}) = f(\sin(\theta)/\lambda) + f' + if''$. En première approximation on peut considérer que f' et f'' ne dépendent pas de θ . Le Tableau 17 présente les valeurs de f' et f'' pour le cuivre et le zinc à la longueur d'onde du molybdène (utilisée au laboratoire pour la diffraction sur monocristal) et pour deux longueurs d'onde utilisées lors d'expériences

présentées par la suite : une proche du seuil d'absorption du cuivre et une proche de celui du zinc.

Tableau 17 : Comparaison des facteurs de diffusion atomique du cuivre et du zinc en fonction de la longueur d'onde des rayons X

Equipement	Laboratoire		Synchrotron		Synchrotron	
Longueur d'onde (Å)	0.71069 (Mo K α)		1.2849 (Seuil du Zn)		1.3823 (Seuil du Cu)	
Atome	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
Z	29	30	29	30	29	30
f'	0.32	0.28	-1.88	-6.50	-6.57	-2.37
f''	1.27	1.43	3.45	0.49	0.48	0.57

III.3.1 DRX en conditions anormales sur poudre :

Des diffractogrammes sur poudre ont pu être enregistrés avec des rayons X d'énergie proche des seuils d'absorption du cuivre (8969 eV) et du zinc (9649 eV) pour un échantillon stœchiométrique et un pauvre en cuivre et riche en zinc (expériences réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne DIFFABS). En raison de l'importante absorption, particulièrement en conditions anormales, des capillaires très fins ont été utilisés (0.1 mm de diamètre) et maintenus en rotation durant l'acquisition des données afin d'améliorer l'orientation statistique.

Ces précautions ont permis de réaliser des affinements de Rietveld sur les diffractogrammes enregistrés.

III.3.1.a Echantillon stœchiométrique

Un échantillon stœchiométrique et sans phase secondaire (selon des analyses MEB et DRX) a été sélectionné. L'affinement des diffractogrammes par la méthode de Rietveld permet de montrer clairement que le site $2a$ est occupé par du cuivre et non du zinc ce qui confirme la structure k \ddot{e} sterite (ou k \ddot{e} sterite désordonnée). Cette conclusion est basée sur les observations suivantes (voir valeurs Tableau 18, Tableau 19, Figure 29) :

- Une amélioration des facteurs résiduels de profil R_p pour les deux jeux de données lorsque du cuivre est en $2a$ (modèle k \ddot{e} sterite désordonnée), plutôt qu'en $2c$ (modèle stannite).
- Les résidus de Fourier-différence (f^+ / f^-) deviennent très importants et les facteurs de déplacement atomiques (U) ont des valeurs non conventionnelles lorsque du zinc est placé en $2a$.

Ces résultats sont très clairs à partir des données enregistrées au seuil du cuivre (Tableau 18), et leur solidité est renforcée par l'affinement combiné des diagrammes enregistrés proche des deux seuils (Tableau 19).

Discussion autour des facteurs de déplacement atomique (en ne considérant que la partie réelle des facteurs de diffusion atomique):

Le facteur de structure d'une réflexion de diffraction est proportionnel au produit du facteur de diffusion atomique par le taux d'occupation d'un site et par une fonction $q(S) = \exp(-B \sin^2(\theta/\lambda^2))$ ($B = 8\pi^2U$) qui traduit le déplacement de l'atome autour de sa position moyenne en raison de l'agitation thermique. Une valeur négative de U n'a donc pas de sens physique.

Comme l'intensité d'une réflexion est égale au carré du facteur de structure, cette intensité varie dans le même sens que $(f \times \text{sof} \times \exp(-B))$ (NB : sof = taux d'occupation du site).

Finalement plus ce facteur U a une valeur importante, plus la contribution au facteur de structure de l'atome situé sur le site cristallographique concerné est diminuée.

Dans les matériaux étudiés et à température ambiante, sa valeur (calculée pour chaque site) doit être comprise entre 0,01 et 0,05 Å². Lorsque les facteurs U sont affinés, des valeurs en dehors de cet intervalle traduisent une erreur sur la nature de l'atome ou le taux d'occupation du site. Par exemple, pour un composé CZTS stœchiométrique (tous les sites complètement remplis donc tous les sof égaux à 1), le site $2a$ contient du cuivre (échantillon de structure k esterite), on a donc expérimentalement : $F_{\text{observé}} \propto (f_{\text{Cu}} \times \exp(-B_{\text{réel}}))$.

Si on réalisé l'affinement structural avec du zinc sur ce site (modèle stannite), l'affinement calcule : $F_{\text{calculé}} \propto (f_{\text{Zn}} \times \exp(-B_{\text{affiné}}))$.

Proche du seuil d'absorption du cuivre, le zinc a un facteur de diffusion atomique notablement plus important que le cuivre, ainsi : $f_{\text{Zn}} > f_{\text{Cu}}$ (voir Figure 28). L'affinement tend à minimiser $|F_{\text{observé}} - F_{\text{calculé}}|$, ce qui conduira à $B_{\text{affiné}} > B_{\text{réel}}$.

En pratique, quand on affine le diffractogramme enregistré au seuil du cuivre avec le modèle pseudo-stannite (voir Tableau 18), on observe bien un facteur U très élevé sur le site $2a$, ce qui suggère que l'atome qui occupe réellement le site $2a$ a un facteur de diffusion atomique plus faible, ce site est donc occupé par du cuivre et non du zinc.

Tableau 18 : Résultats d'affinements des donn es enregistr es au seuil du cuivre

	$2a$		$2b$		$4d$		R(obs)	f^+/f^-
	At	U	At	U	At	U		
ST	Zn	172	Sn	48	Cu	-51	11.34	7.79/-5.83
Dis-KS	Cu	38	Sn	15	Cu & Zn	34	5.86	1.80/-1.03

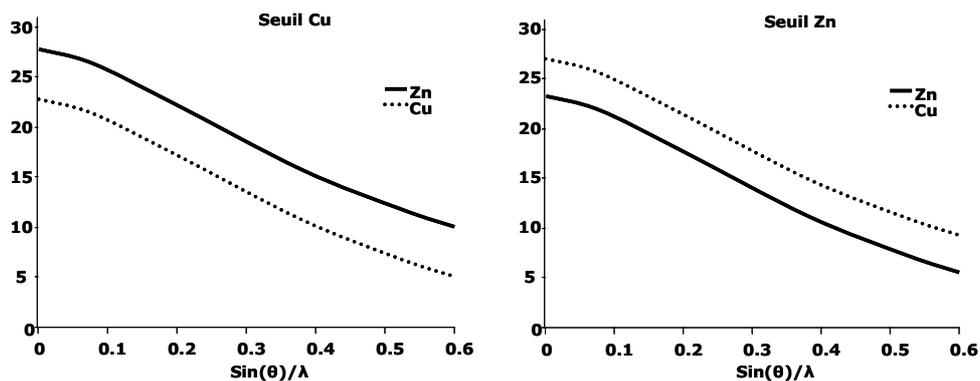


Figure 28 : Partie réelle des facteurs de diffusion atomique du cuivre et du zinc dans les conditions anormales : proche du seuil du Cuivre (à gauche) et du Zinc (à droite)

Les énergies utilisées sont celles utilisées lors des expériences soit 8969 et 9649 eV pour les seuils du cuivre et du zinc respectivement. Les valeurs de représentées sont $f-f'$, avec f' d'après Brennan et Cowan.⁸²

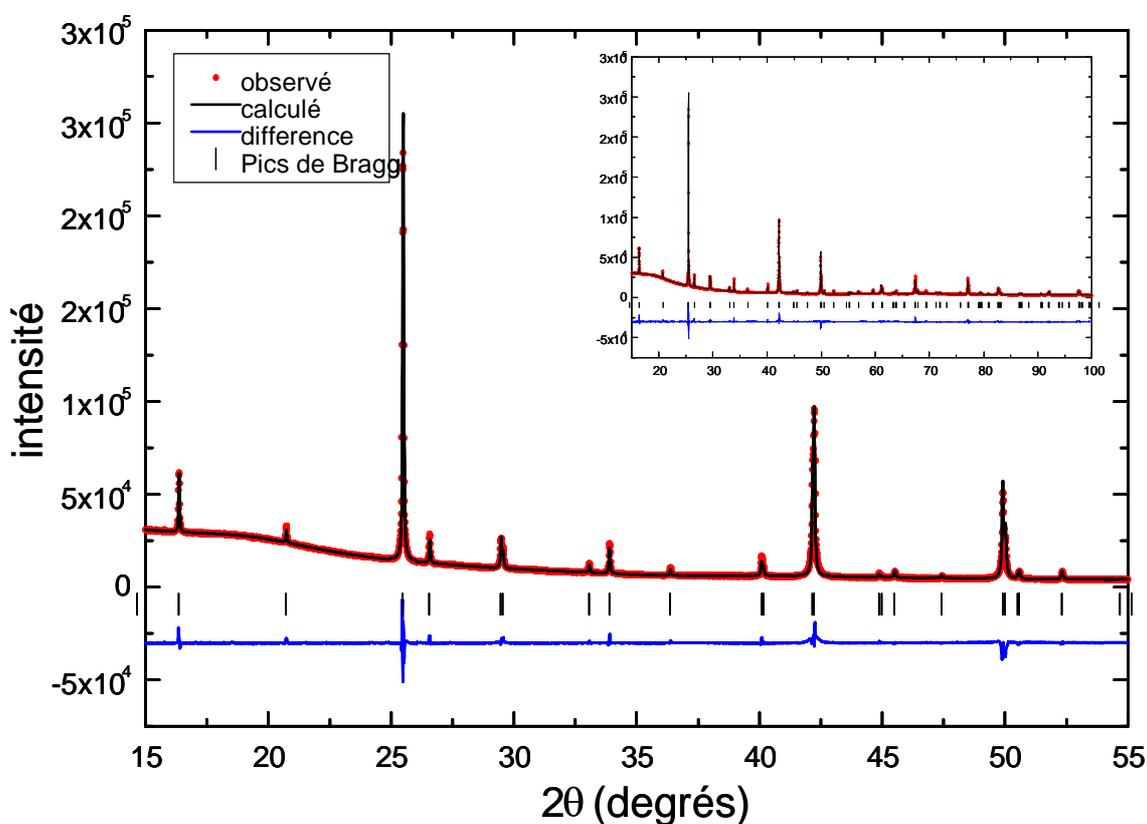


Figure 29 : Affinement de Rietveld avec le modèle k esterite d sordonn e du diffractogramme d'un échantillon stœchiométrique enregistré au seuil du cuivre.

Tableau 19 : Résultats d'affinements combinés des donn es enregistrés proche deux seuils.

La colonne Rp Cu/Zn présente les facteurs résiduels de profil des diffractogrammes enregistrés aux seuils du cuivre et du zinc. $f+$ et $f-$ sont les extremums des résidus de Fourier, en $e^-/\text{ }^3$

	U_2a	U_2b	U_2c	U_2d	U_4d	Rp Cu/Zn	$f+/f-$
KS	21	15	73	7		2.23/1.11	1.4/-1.2
Ps-ST	98	18	-7	-7		2.39/1.32	5.2/-5.7
Dis-KS	13	-3			9	2.88/1.35	4.9/-3.4
ST	60	-16			0	2.95/1.47	5.7/-3.9

L'acquisition des données n'a pas pu être faite dans des conditions optimales (légère variation de l'intensité du faisceau incident au cours de l'acquisition, qui semble notamment mener à une surestimation des facteurs de déplacement atomiques par rapport aux expériences menées sur monocristal). Ainsi, bien que les facteurs U sur les sites $2c$ et $2d$ soient très différents (ce qui suggère un partage cuivre/zinc sur ces sites), il n'est pas raisonnable de discuter d'avantage les résultats et notamment de trancher entre les modèles kēsterite et kēsterite désordonnée.

III.3.1.b Echantillon non stœchiométrique

L'échantillon non stœchiométrique étudié est le même que celui dont a été tiré un monocristal (voir partie III.2.3.c). Sa composition est $\text{Cu}_{1.71(1)}\text{Zn}_{1.18(1)}\text{Sn}_{0.99(1)}\text{S}_{4.00(2)}$ et pour ce paragraphe il est considéré uniquement de type A. On utilise les facteurs de déplacement atomiques et la position du soufre obtenus par l'affinement sur monocristal, car c'est une méthode intrinsèquement plus précise que les diffractogrammes sur poudre pour obtenir ces valeurs. Cet échantillon comporte une impureté (ZnS), cette deuxième phase est donc intégrée à l'affinement.

Les résultats présentés ci-dessous sont ceux obtenus à partir de l'affinement combiné : la structure est affinée en tenant compte des deux jeux de données (diffractogrammes enregistrés aux seuils d'absorption du cuivre et du zinc).

L'étude sur monocristal a montré que seul le site $2a$ est lacunaire pour ce composé. Le modèle kēsterite (cuivre en $2a$) semblait également plus probable que le modèle stannite (zinc en $2a$). Afin de le vérifier, on compare le modèle stannite avec le modèle kēsterite désordonnée (ces deux modèles étant décrits dans le même groupe d'espace). Dans les deux cas le taux d'occupation du site $2a$ est affiné et l'excès de zinc est placé dans le plan $z = 1/4$, conformément à la proposition faite précédemment et confirmée par la suite (Tableau 20).

Tableau 20 : Résultats d'affinement d'un échantillon de type A, détermination de l'atome en $2a$.

$f+$ et $f-$ sont les extremums des résidus de Fourier, en $e/\text{Å}^3$. $R(\text{obs})$ Cu et Zn sont les facteurs résiduels $R(\text{obs})$ pour les jeux de données enregistrés proche du seuil d'absorption du cuivre et du zinc respectivement.

Modèle	$R(\text{obs})$ Cu/Zn	$f+$	$f-$	Composition affinée
Dis-KS	6.79/5.69	3.82	-2.91	$\text{Cu}_{1.64}\text{Zn}_{1.18}\text{SnS}_4$
Stannite	9.80/5.42	12.31	-8.2	$\text{Cu}_{1.9}\text{Zn}_{1.5}\text{SnS}_4$

Le modèle avec du cuivre plutôt que du zinc en $2a$ donne clairement un meilleur résultat, on valide donc définitivement ce point. La même comparaison en envisageant que l'excès de zinc dans la k sterite d sordonn e soit en $2a$ ne modifie pas cette conclusion.

Bien qu'il ait été proposé que l'excès de zinc se positionne dans le plan $z = \frac{1}{4}$ plutôt que $z = 0$, l'analyse sur monocristal n'avait pas permis de le montrer définitivement. Les affinements des diagrammes de poudre enregistrés en conditions anormales suggèrent le même résultat mais ne permettent pas non plus de conclure définitivement, les facteurs de qualité de l'affinement restant assez élevés (voir Tableau 21 et Figure 30). L'emploi de cette technique a toutefois permis de valider définitivement le modèle k sterite pour des échantillons de type A. De plus la composition obtenue par l'affinement du taux de lacune sur le site $2a$ est très proche de celle mesur e, ce qui valide le modèle structural et la méthodologie d'affinement (utilisation des positions et facteurs de déplacement atomiques obtenus par DRX sur monocristal, phase secondaire correctement affin e malgré la superposition des pics avec ceux de la phase CZTS, combinaison des diffractogrammes enregistrés à deux énergies).

Tableau 21 : Résultats d'affinement d'un composé de type A avec le modèle k sterite ordonn e et en positionnant l'excès de zinc sur le site $2a$ ou $2c$.

$f+$ et $f-$ représentent les extremums des r siduals de Fourier, en $e^{-}/\text{ }^3$. La composition est celle obtenue par l'affinement. $R(\text{obs})$ Cu et Zn sont les facteurs r siduals $R(\text{obs})$ pour les jeux de donn es enregistrés proche du seuil d'absorption du cuivre et du zinc respectivement.

Excès de zinc	$R(\text{obs})$ Cu/Zn	$f+$	$f-$	Composition
$2a$	6.85/5.57	4.76	-2.97	$\text{Cu}_{1.74}\text{Zn}_{1.18}\text{SnS}_4$
$2c$	6.38/5.66	4.22	-3.15	$\text{Cu}_{1.68}\text{Zn}_{1.16}\text{SnS}_4$

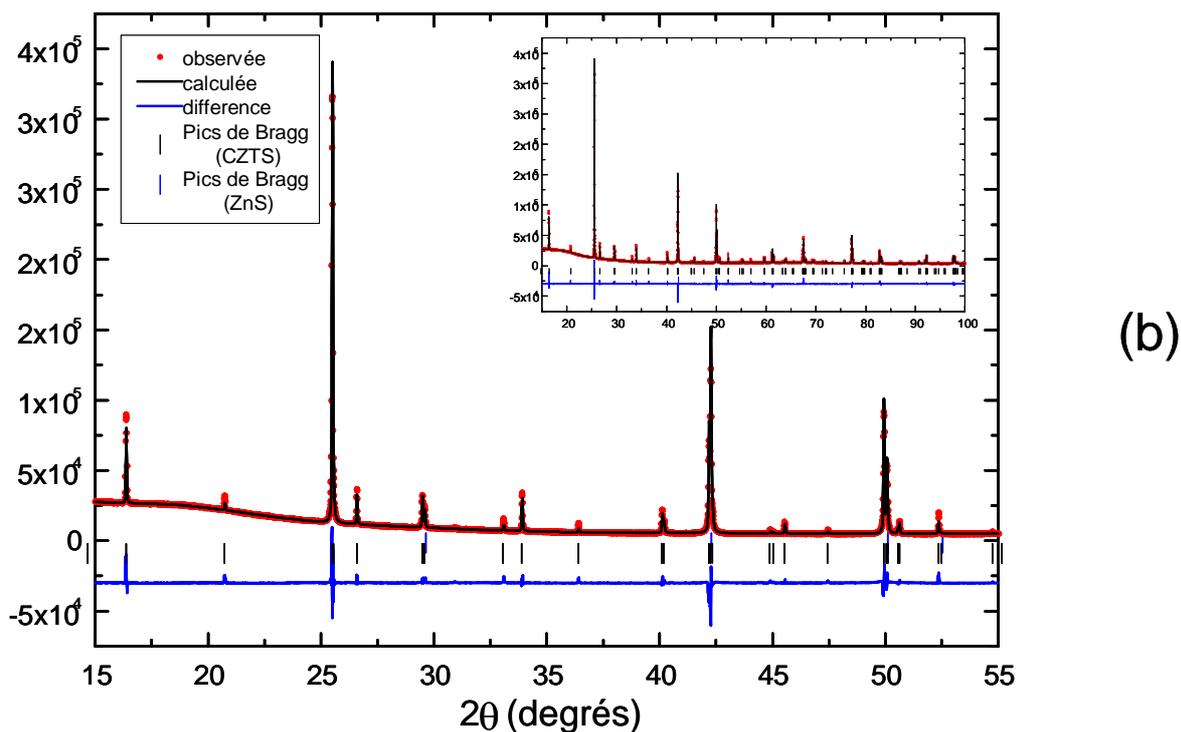
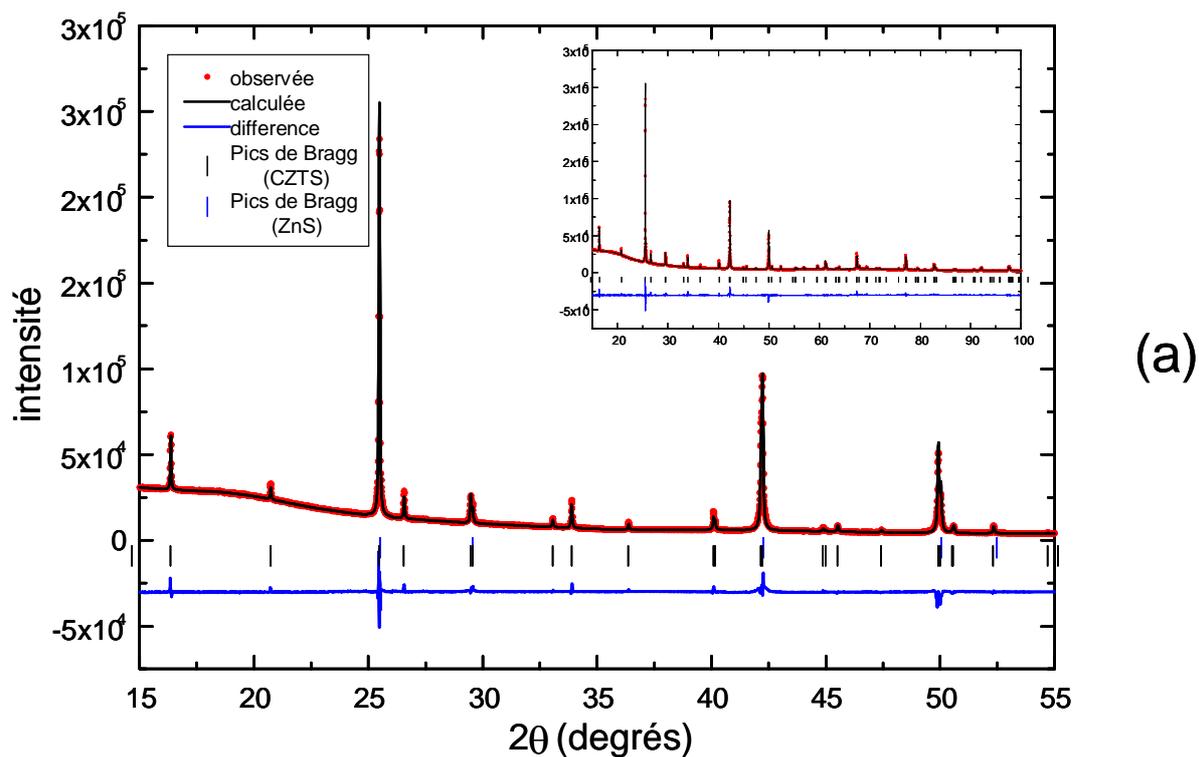


Figure 30 : Affinement de Rietveld combiné de deux diffractogrammes d'un échantillon de type A.

(a) : Diagramme au seuil du zinc, (b): Diagramme au seuil du cuivre.

Modèle kęsterite désordonnée avec excès de zinc en $2c$ (résultats Tableau 21).

Les valeurs relativement importantes des facteurs résiduels et résidus de Fourier-différence ne permettent pas de conclure définitivement quant à la position de l'excès de zinc, et empêchent également de déterminer si la structure est plutôt kęsterite ordonnée ou kęsterite désordonnée.

Cela semble dû à la qualité des données plutôt qu'à la méthode. En effet, deux problèmes sont à l'origine d'une instabilité du flux de photons incidents sur l'échantillon.

Problème n° 1 : il semble que le faisceau avait un flux de photons constant, mais que sa position variait dans le temps de l'ordre de 30 $\mu\text{m}/\text{h}$ et de façon non prévisible. Le capillaire faisant 100 μm et le faisceau étant considéré comme homogène en flux de photons sur une dimension d'environ 150 μm , on comprend facilement que le flux de photons reçus par l'échantillon soit affecté par ces problèmes (chaque enregistrement dure environ 6 heures). Cela est probablement dû à une instabilité du montage optique (problème de thermalisation des miroirs notamment) très complexe.

Problème n° 2 : la rotation du capillaire n'était pas parfaitement autour de son axe (légère précession qui crée également une vibration du capillaire). Etant donné la faible dimension du faisceau de photons, cela peut également dégrader la stabilité du flux reçu. Cette instabilité est toutefois à une échelle de temps beaucoup plus faible (la vitesse de rotation du capillaire est de quelques Hertz), le temps de comptage par point a donc été augmenté afin de correspondre à plusieurs rotations du capillaire. En contrepartie, le temps d'acquisition du diffractogramme augmente, ce qu'il aurait été souhaitable d'éviter étant donné le problème de déviation de la position du faisceau dans le temps.

Le fait que ces problèmes affectent la qualité des données a été mis en évidence en enregistrant deux fois de suite le même diffractogramme (entier ou seulement certaines zones) : on a bien observé des variations significatives de l'intensité relative des pics, en particulier pour les pics de faible intensité qui contiennent l'information permettant de faire la différence entre les modèles structuraux étudiés.

III.3.2 DRX en conditions anormales sur monocristal

Les expériences de diffraction des rayons X en conditions anormales sur poudres ont clairement montré leur efficacité pour distinguer le cuivre du zinc sur le site $2a$. Malgré cela, des difficultés expérimentales n'ont pas permis d'avoir des données assez fiables pour étudier le désordre dans le plan cuivre/zinc. Même en résolvant ces problèmes expérimentaux, les différences attendues entre les diagrammes de composés comportant des niveaux de désordre différents dans le plan cuivre/zinc sont particulièrement faibles. En effet, seules les réflexions pour lesquelles les contributions des sites $2c$ et $2d$ sont de signes opposés auront une intensité différente. Le calcul des facteurs de structure des structures k sterite ordonn e et d sordonn e montre qu'un nombre très limité de réflexions ont une intensité différente dans ces deux modèles, et que ces variations d'intensité sont elles-mêmes très mod r es. Si on considère

uniquement les réflexions dans une gamme angulaire accessible expérimentalement au synchrotron (de 13 à 100°), et ayant une intensité d'au moins 5% du pic principal, seules 4 ont leur intensité affectée par le désordre cuivre-zinc (Tableau 22). De plus, ces 4 réflexions sont en fait 2 paires de réflexions à la même position. Lorsque l'une est plus intense dans la structure ordonnée, l'autre l'est moins, ce qui lisse les différences : au final, seuls deux pics d'intensité significative ont leur intensité affectée par le désordre (de l'ordre de 3 à 6% chacun en considérant les longueurs d'ondes effectivement utilisées lors de l'enregistrement des diagrammes de poudre au synchrotron).

Tableau 22 : Intensités des réflexions et des pics affectées par le désordre cuivre/zinc pour une expérience au seuil du cuivre.

h	k	l	2theta (°)	Irel(KS)	Irel(disKS)	disKS/KS	Pics	Irel(KS)	Irel(disKS)	I(KS)/I(disKS)
1	0	1	16.3545	0.12	0.11	0.91	16.3545	0.118	0.113	1.042
0	1	1	16.3545	0.11	0.11	1.02				
1	1	2	25.4691	1.00	1.00	1.00	25.4691	1.000	1.000	1.000
1	-1	2	25.4691	0.96	0.96	1.00				
0	1	3	26.5551	0.06	0.05	0.93	26.5551	0.054	0.052	1.031
1	0	3	26.5551	0.05	0.05	1.02				

Tableau 23 : Intensités des réflexions et des pics affectées par le désordre cuivre/zinc pour une expérience au seuil du zinc.

h	k	l	2theta	Irel(KS)	Irel(disKS)	disKS/KS	Pics	Irel(KS)	Irel(disKS)	I(KS)/I(disKS)
1	0	1	15.1951	0.08	0.06	0.74	15.1951	0.070	0.066	1.060
0	1	1	15.1951	0.05	0.06	1.30				
1	1	2	23.6475	1.00	1.00	1.00	23.6475	1.000	1.000	1.000
1	-1	2	23.6475	0.89	0.89	1.00				
0	1	3	24.6534	0.04	0.03	0.78	24.6534	0.034	0.032	1.045
1	0	3	24.6534	0.02	0.03	1.25				

Le fait de réaliser des expériences de diffraction des rayons X sur monocristal en conditions anormales permet d'enregistrer séparément des réflexions qui résultent en une seule raie sur des diagrammes de poudre. On peut par exemple déterminer indépendamment l'intensité des réflexions 101 et 011 sur monocristal, mais seulement leur somme sur poudre. Or ces réflexions sont équivalentes (et ont la même intensité) uniquement si les atomes sont aléatoirement distribués dans le plan cuivre/zinc (c'est-à-dire pour une structure kēsterite désordonnée, groupe ponctuel 4mm), alors que des occupations différentes des deux sites (2c et 2d) de ce plan mènent à des intensités différentes pour les réflexions 101 et 011 (groupe ponctuel 4).

Tableau 24 : Rapports d'intensités de réflexions équivalentes uniquement en cas de désordre total dans le plan cuivre/zinc.

	I(101)/I(011)		I(013)/I(103)	
	Seuil Cu	Seuil Zn	Seuil Cu	Seuil Zn
KS	1.124	1.754	1.098	1.612
disKS	1	1	1	1

III.3.2.a Echantillon stœchiométrique refroidi rapidement

Un monocristal a été prélevé dans un échantillon stœchiométrique refroidi rapidement, on attend donc un niveau de désordre très important dans le plan cuivre-zinc. Son cliché de diffraction enregistré au laboratoire a révélé un maillage, traité selon la méthode décrite dans le paragraphe III.2.3.a. Des enregistrements ont ensuite été réalisés au synchrotron Soleil sur la ligne Cristal en utilisant 3 longueurs d'onde différentes : à 0.66842 Å soit 18500 eV (proche de la longueur d'onde utilisée au laboratoire : Mo K α = 0.71069 Å), à 1.2849 Å soit 9649 eV (juste en dessous du seuil d'absorption du zinc : 9659 eV), et enfin à 1.3825 Å soit 8968 eV (seuil d'absorption du cuivre : 8979 eV).

La première énergie permet de réaliser un affinement dans les conditions standards (loin des seuils d'absorption des éléments), en profitant du rayonnement synchrotron pour enregistrer un très grand nombre de réflexions et donc de déterminer très précisément la position des atomes et les paramètres de maille. Les deux autres énergies correspondent à des conditions anormales et permettent donc de s'intéresser à l'ordre dans le plan cuivre/zinc.

On s'intéresse d'abord aux données acquises avec l'énergie proche du seuil du zinc : un affinement en utilisant le modèle k sterite ordonn e donne des valeurs de R et wR relativement importantes (respectivement 5.7 et 15.2), mais surtout les valeurs des facteurs de déplacements atomiques des sites 2c et 2d (les deux sites du plan cuivre/zinc) sont strictement non satisfaisantes (voir III.3.1 page 52) : $U_{eq}(2c) = 0.057 \text{ \AA}^2$ et $U_{eq}(2d) = -0.021 \text{ \AA}^2$ alors que les facteurs de déplacement atomique des sites du plan cuivre/étain ont des valeurs conventionnelles : $U_{eq}(2a) = 0.012 \text{ \AA}^2$ et $U_{eq}(2b) = 0.008 \text{ \AA}^2$.

En utilisant cette énergie, le facteur de diffusion atomique du cuivre est notablement supérieur à celui du zinc (on ne s'intéresse ici qu'à la partie réelle), la valeur $U_{eq}(2d)$ négative suggère que le facteur de diffusion atomique moyen sur le site 2d est sous-estimé avec le modèle k sterite ordonn e. De façon similaire la très grande valeur de $U_{eq}(2c)$ suggère que le facteur de diffusion atomique moyen sur le site 2c est surestimé avec ce modèle. Ces deux observations suggèrent donc un partage de ces deux sites par du cuivre et du zinc. On

remarque qu'en utilisant un modèle inversant la position des atomes dans ce plan, soit seulement zinc en $2c$ et seulement cuivre en $2d$ donne un résultat strictement inverse pour les valeurs des facteurs de diffusion atomique : il faut donc envisager un partage et pas seulement une inversion des positions des atomes.

La Figure 31 présente les valeurs affinées des facteurs de diffusion atomique des sites du plan cuivre zinc en utilisant des modèles de répartition différents : à gauche la structure k esterite ordonnée (seulement du cuivre en $2c$ et du zinc en $2d$), puis 90% cuivre-10% zinc en $2c$ (et le complément, soit 90% zinc-10% cuivre en $2d$), et ainsi de suite par pas de 10%. Le centre de la figure correspond donc à la k esterite désordonnée (quantité égale de cuivre et de zinc sur chaque site), et la droite à la « k esterite inverse » (seulement du zinc en $2c$ et du cuivre en $2d$). On remarque que plus le partage est important, plus les valeurs sont homogènes, et que l'on obtient des valeurs proches de celles des sites $2a$ et $2b$ pour un partage total. Or on attend des valeurs proches de ce paramètre pour tous les sites cationiques : il semble donc très clairement que cet échantillon a une structure totalement désordonnée, on conserve donc la solution k esterite désordonnée dans le groupe d'espace I-42m (Tableau 25).

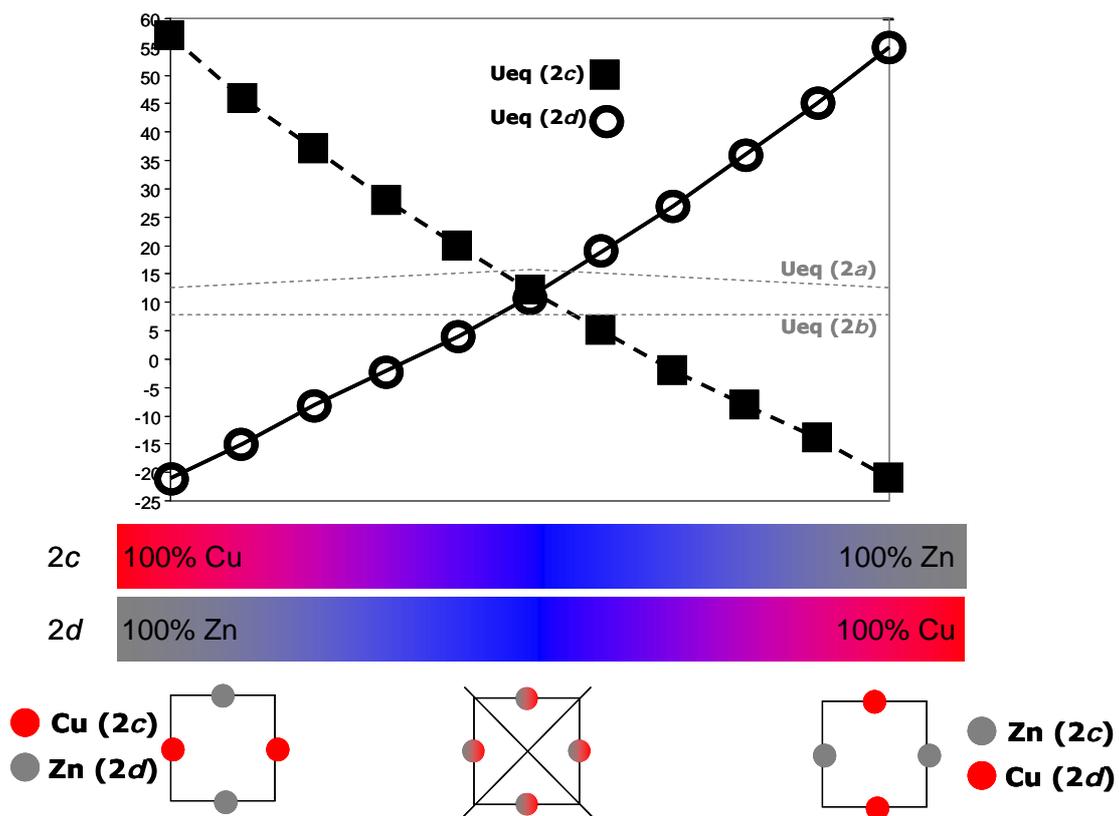


Figure 31 : Evolution des facteurs de déplacement atomique en fonction de l'occupation des sites du plan cuivre zinc. (Données enregistr es au seuil du zinc)

Tableau 25 : Résultats d'affinements des données au seuil du zinc avec plusieurs modèles

Ord-KS = k sterite ordonn e, dis-KS = k sterite d sordonn e et dis-KS like = répartition des atomes comme dans la k sterite d sordonn e, mais avec description dans le groupe d'espace *I-4*

Modèle structural	Ord-KS	Dis-KS like	Dis-KS
Groupe d'espace	I-4	I-4	I-42m
Paramètres affinés	20	20	16
Nb de reflexions observ�es	342	342	214
Plan $z = 0 : 2a/2b$	Cu/Sn	Cu/Sn	Cu/Sn
Plan $z = 1/4$	$2c : \text{Cu}$ $2d : \text{Zn}$	$2c : \text{Cu \& Zn (50/50)}$ $2d : \text{Cu \& Zn (50/50)}$	$4d : \text{Cu \& Zn (50/50)}$
$U_{\text{eq}}(2a) (10^{-3} \text{ \AA}^2)$	12	17	17
$U_{\text{eq}}(2b) (10^{-3} \text{ \AA}^2)$	8	7	7
$U_{\text{eq}}(2c / 4d) (10^{-3} \text{ \AA}^2)$	57	12	12
$U_{\text{eq}}(2d / 4d) (10^{-3} \text{ \AA}^2)$	-21	11	
R/Rw(obs)	5.7/15.2	4.4/10.7	3.8/9.1
Fourier-différence ($e^-/\text{\AA}^3$)	2.9/-2.4	1.5/-1.9	1.8/-1.7
GOF	3.2	2.2	2.0

On affine ensuite de façon combin e les donn es enregistr es aux deux seuils afin de renforcer encore le contraste entre le cuivre et le zinc : les facteurs de diffusion atomiques sont très différents dans ces deux conditions, des écarts entre le modèle utilisé et la structure réelle ne peuvent donc pas être artificiellement compensés par les facteurs de déplacement atomique (cette compensation limitait l'incidence sur les facteurs de qualité de l'affinement R, Rw et r siduals de Fourier dans le cas des affinements réalisés avec les donn es enregistr es au seuil du zinc).

La Figure 32 présente l'évolution des facteurs de qualité de l'affinement en fonction de l'organisation des atomes dans le plan cuivre zinc, de la même manière que dans la Figure 31. Les valeurs les plus basses indiquent le meilleur modèle, ce qui confirme clairement une répartition totalement partag e des atomes dans le plan cuivre zinc, et donc que cet échantillon est de structure k sterite d sordonn e. Ce partage total rend les sites *2c* et *2d*  quivalents, ce qui fait apparaître deux éléments de symétrie supplémentaires (voir Figure 15). Le groupe d'espace correct devient donc *I-42m* et la solution retenue est donc que cet échantillon adopte la structure k sterite d sordonn e.

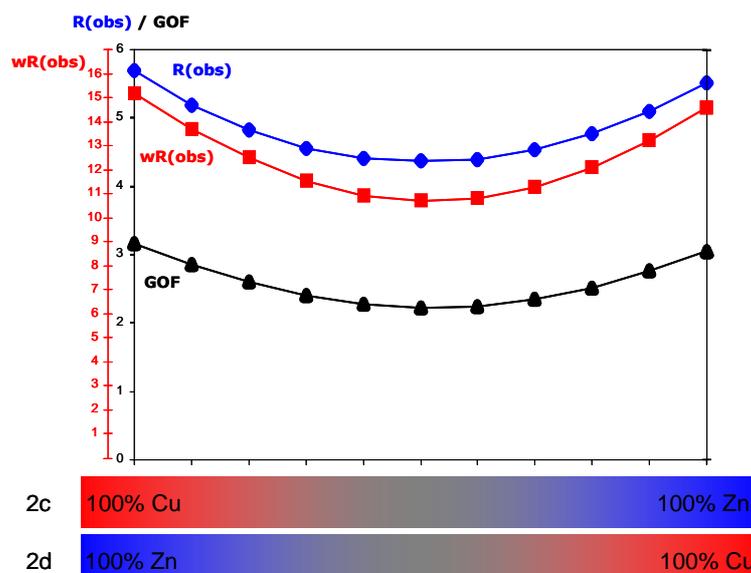


Figure 32 : Evolution des facteurs de qualité de l'affinement en fonction de la distribution des atomes dans le plan cuivre-zinc. Affinement combiné des données enregistrées aux seuils du cuivre et du zinc.

Les résultats de ces affinements combinés sont présentés dans le Tableau 26 : le fait que l'utilisation du modèle stannite donne des facteurs résiduels très importants montre l'efficacité de cette méthode pour faire la distinction entre le cuivre et le zinc. On compare ensuite le modèle k esterite ordonnée avec le modèle pseudo k esterite désordonnée, car ceux-ci sont décrits dans le même groupe d'espace : comme décrit précédemment à partir de la Figure 32 on conclut que la k esterite désordonnée décrit correctement la répartition des atomes, et que le groupe d'espace à utiliser est donc $I-42m$. Ce résultat est la première preuve expérimentale de l'existence de CZTS selon cette structure, dans ce groupe d'espace, et a été obtenu grâce à une technique d'analyse (la diffraction sur monocristal en conditions anormales) inédite sur CZTS.⁸³

Tableau 26 : Résultats d'affinements combin es des données aux seuils du zinc et du cuivre avec différents modèles.

Ord-KS = k esterite ordonnée et dis-KS = k esterite désordonnée

Modèle structural	Ord-KS	Stannite	Dis-KS
Groupe d'espace	I-4	$I-42m$	$I-42m$
Paramètres affin�es	20	16	16
Nb de reflexions observées	342	214	214
Plan $z = 0 : 2a/2b$	Cu/Sn	Zn/Sn	Cu/Sn
Plan $z = 1/4$	2c : Cu 2d : Zn	4d : Cu	4d : Cu & Zn (50/50)
R/Rw(obs)	6.8/17.2	15.6/40.4	4.3/10.0
Fourier-différence ($e^-/\text{�}^3$)	2.8/-1.3	1.3/-5.3	2.2/-1.3
GOF	3.6	8.8	2.2

Tableau 27 : Résultats d'affinements combinés des données au seuil du zinc et du cuivre avec le modèle k sterite d sordonn e.

Les coefficients 1.81, 2.09 et 2.40 à pour les liaisons S-Cu, Zn et Sn⁷⁵ ont été utilisés pour les calculs de valence.

Modèle		K�sterite d�sordonn�e
Formule Chimique		Cu ₂ ZnSnS ₄
Groupe d'espace		<i>I-42m</i>
Longueurs d'onde seuils (�) Zn/Cu		1.2849 / 1.3825
$\mu(\text{mm}^{-1})$ Zn/Cu		62.69 / 52.05
Taille du cristal (mm ³)		0.075 × 0.045 × 0.045
Correction d'absorption		Empirique (programme CrysAlis)
Réflexions indépendantes, observ�es [I>2sigma(I)]/paramètres		264, 226 / 15
R(obs/all) Zn/Cu		(4.34/4.34) / (4.30/4.30)
Rw(obs/all) Zn/Cu		(9.98 / 9.98) / (10.13/13.13)
Fourier +/- (Zn/Cu)		(2.89/-1.76) / (2.24/-1.35)
Position Soufre (x,z)		0.2437(2), 0.1281(1)
Distances (�)	S-Cu(2a)	2.3325(12)
	S-Cu/Zn(4d)	2.3328(12)
	S-Sn(2b)	2.4111(12)
Valences	Cu (2a / 4d)	0.977(2) / 0.976(2)
	Zn	2.075(3)
	Sn	3.871(6)
	S	1.975(3)
U _{eq} (m� ²)	(2a, 2b, 4d)	18, 7, 15

III.3.2.b Echantillon st ochiom trique refroidi lentement

L'expérience de diffraction des rayons X sur monocristal en conditions anormales a mis en évidence qu'un échantillon st ochiom trique refroidi rapidement adopte la structure k sterite d sordonn e. Nous avons également sélectionné un monocristal tiré d'un échantillon st ochiom trique refroidi très lentement afin de confirmer que l'on peut obtenir la structure k sterite ordonn e. Des enregistrements dans les mêmes conditions que celles utilis es pour l'échantillon refroidi rapidement ont été réalisés, mais le traitement des donn es aboutit à la conclusion que ce monocristal est aussi de structure k sterite d sordonn e. Par la suite, des analyses par spectroscopie Raman (voir partie IV.2) ont montré que bien que la majeure partie des grains de cet échantillon est de structure faiblement d sordonn e, une petite proportion des grains sont de structure k sterite d sordonn e (le monocristal ayant été perdu lors du trajet retour du synchrotron, il n'a pas été possible de faire d'expérience Raman avec ce cristal). Il semble donc que le monocristal sélectionné était un de ces grains de structure d sordonn e.

Dans le but de déterminer le taux de désordre minimum par diffraction sur monocristal en conditions anormales, une proposition d'expérience a été déposée (et acceptée) pour le deuxième semestre 2014. Il est prévu d'utiliser la spectroscopie Raman pour sélectionner des monocristaux de structure faiblement désordonnée (voir partie IV.2.3), puis pour confirmer avec des mesures *in situ* ou *a posteriori* que le rayonnement synchrotron n'a pas affecté la structure du matériau étudié.

III.4 En résumé

La diffraction des rayons X a été utilisée à la fois comme outil de caractérisation d'un échantillon et d'investigation structurale.

Un diagramme sur poudre au laboratoire permet de rechercher des phases secondaires (à condition qu'elles soient en quantité suffisante) et de donner une indication de la composition (via le volume de maille, qui diminue avec l'apparition de lacunes dans la structure) et du niveau de désordre (via le rapport des paramètres de maille c/a). Pour appliquer ces résultats aux couches minces, il faut toutefois veiller aux possibles contraintes induites par le dépôt, qui peuvent modifier légèrement les paramètres de maille.⁸⁴ L'investigation structurale requiert l'emploi de monocristaux et/ou du rayonnement synchrotron mais permet de décrire plus précisément la structure de ces matériaux : ainsi on a pu confirmer l'existence de CZTS stœchiométrique dans la structure k sterite d sordonn e (groupe d'espace $I-42m$) alors que la structure report e était jusqu'ici systématiquement la k sterite ordonn e (groupe d'espace $I-4$) (ou par erreur la stannite). De plus, le mécanisme de substitution A (substitution de deux atomes de cuivre par un atome de zinc) a pu être plus précisément décrit comme $Zn_{Cu}(2c) + V_{Cu}(2a)$.

IV Méthodes spectroscopiques

L'étude des composés CZTS par des méthodes spectroscopiques est une réponse à deux problèmes : d'une part, la nécessité de disposer de méthodes de caractérisations utilisables sur des matériaux déposés en couches minces est indispensable pour établir des liens entre structure et propriétés. D'autre part, si la résolution structurale à partir de la diffraction des rayons X fournit une structure moyenne de la partie cristallisée d'un échantillon, l'emploi de techniques supplémentaires permet de préciser la description du matériau à travers l'étude de l'environnement local des atomes (RMN - Résonance Magnétique Nucléaire), des vibrations de réseau (Raman) ou en s'intéressant à son extrême surface (XPS).

IV.1 RMN du solide

La diffraction des rayons X a permis d'obtenir de nombreuses informations sur la structure de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ et de ses dérivés :

- Le mécanisme de la substitution de type A a pu être décrit comme $V_{\text{Cu}}(2a) + \text{Zn}_{\text{Cu}}(2c)$.^{66,78}
- La structure stannite (c'est-à-dire la présence de zinc en 2a et un seul site cristallographique de cuivre) a été rejetée pour les composés stœchiométriques et de type A.⁷⁸
- L'existence de composés stœchiométriques ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) adoptant la structure kèsterite désordonnée a été démontrée, et une augmentation du paramètre de maille c avec le désordre dans le plan cuivre-zinc a été clairement identifiée.^{83,85}

Nous avons cependant besoin d'outils de caractérisation plus rapides et faciles d'accès pour étudier un plus grand nombre de composés (types A, B, A+B, différentes vitesses de refroidissement, puis à terme échantillons en couches minces de composition inconnue) afin de répondre aux questions toujours ouvertes : Structure des échantillons de type B ? Réarrangements locaux ? Étude du désordre cuivre-zinc ? Impact sur les propriétés optoélectroniques et donc les performances photovoltaïques des cellules solaires à base de CZTS ?

La RMN du solide est donc apparue comme une technique d'intérêt, présentant les avantages suivants :

- Disponible au laboratoire : permet donc de multiplier les échantillons étudiés.
- Technique de sonde locale : échelle d'étude différente, sensible à tout le matériau, et pas seulement la partie cristallisée.

- Pas de perte d'information : les spectres obtenus contiennent l'information venant de tous les atomes étudiés, et non pas leur moyenne (alors que par diffraction on étudie la structure moyenne).
- Données représentatives de tout l'échantillon, alors que l'étude sur monocristal laisse toujours une faible possibilité qu'il ne soit pas représentatif de toute une préparation.
- Distinction facile CZTS / phases secondaires : étude non perturbée par des impuretés.

Cette étude requiert toutefois des échantillons bien caractérisés (composition bien connue, modèle structural robuste), et dont la phase CZTS est de composition homogène. Ce chapitre se limite à l'étude de la structure de CZTS par RMN. Ainsi seuls les points permettant de faire avancer cette étude sont abordés, certains éléments importants mais non nécessaires à cette discussion ne seront, par conséquent, pas abordés.

IV.1.1 Généralités sur la RMN

Le principe de la RMN repose sur l'étude, sous champ magnétique intense, de la réponse des noyaux de certains atomes sollicités par un champ électromagnétique. On obtient ainsi des informations structurales locales (à l'échelle nanométrique) sur les matériaux étudiés. On peut utiliser la spectroscopie RMN sur les noyaux de spin non nul, et qui ont une abondance isotopique suffisante (pour que les expériences aient une durée raisonnable). Dans notre cas, nous avons sondé les noyaux ^{65}Cu , ^{67}Zn et ^{119}Sn de spin respectivement 3/2, 5/2 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). Ici, seuls le déplacement chimique et l'interaction quadripolaire seront évoqués, les autres interactions ayant un effet négligeable pour ce matériau dans les conditions d'acquisition utilisées.

IV.1.1.a Le déplacement chimique

Le champ magnétique \vec{B} vu par le noyau d'un atome dans un environnement quelconque, placé dans un champ magnétique externe \vec{B}_0 , peut s'écrire $\vec{B} = (1 - \tilde{\sigma})\vec{B}_0$ où le tenseur $\tilde{\sigma}$ rend compte de l'écrantage de \vec{B}_0 par l'environnement électronique du noyau et par conséquent de la liaison chimique. (Remarque : L'utilisation d'un tenseur permet de rendre compte de l'anisotropie de l'écrantage suivant les directions de l'espace).

Dans le repère de ses axes propres, le tenseur $\tilde{\sigma}$ est diagonal et s'écrit
$$\begin{bmatrix} \sigma_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{ZZ} \end{bmatrix}.$$

On définit alors la valeur isotrope $\bar{\sigma} = \frac{1}{3}(\sigma_{XX} + \sigma_{YY} + \sigma_{ZZ})$, le paramètre d'anisotropie

$\delta_{\sigma} = \sigma_{ZZ} - \bar{\sigma}$ et le paramètre d'asymétrie $\eta_{\sigma} = \frac{\sigma_{YY} - \sigma_{XX}}{\delta_{\sigma}}$ en prenant pour

convention $|\sigma_{ZZ} - \bar{\sigma}| > |\sigma_{XX} - \bar{\sigma}| > |\sigma_{YY} - \bar{\sigma}|$. Expérimentalement, on ne mesure pas

l'écrantage mais le déplacement chimique. La fréquence de résonance ν d'un noyau de spin 1/2 placé dans un environnement isotrope est donnée par la relation $\Delta E = h\nu = h\gamma(1 - \bar{\sigma})B_0$.

Le coefficient d'écrantage est sans unité et sa valeur est faible devant 1 (de l'ordre de 10^{-6}). Or il est impossible de connaître le champ statique B_0 avec une telle précision. Par conséquent,

la fréquence ν n'est mesurée que relativement à celle ν^{ref} d'un composé référence. Afin de pouvoir comparer des résultats obtenus à différentes valeurs du champ statique, on définit la

grandeur $\delta_{iso} (ppm) = \frac{\nu_{iso} - \nu^{ref}}{\nu^{ref}} 10^6$, δ_{iso} est le déplacement chimique isotrope. Il s'exprime en

ppm (partie par million). Le déplacement chimique et la valeur du tenseur d'écrantage sont

reliés. En effet $\delta_{iso} (ppm) = \frac{\gamma(1 - \bar{\sigma})B_0 - \gamma(1 - \bar{\sigma}^{ref})B_0}{\gamma(1 - \bar{\sigma}^{ref})B_0} 10^6 \cong (\bar{\sigma}^{ref} - \bar{\sigma})10^6$.

Donc, plus le coefficient d'écrantage est grand, plus le déplacement chimique est petit.

On en déduit $\delta_{XX} = (\bar{\sigma}^{ref} - \sigma_{XX})10^6$, $\delta_{YY} = (\bar{\sigma}^{ref} - \sigma_{YY})10^6$ et $\delta_{ZZ} = (\bar{\sigma}^{ref} - \sigma_{ZZ})10^6$, et on définit :

- Le déplacement chimique isotrope $\delta_{iso} = \frac{1}{3}(\delta_{XX} + \delta_{YY} + \delta_{ZZ}) = (\bar{\sigma}^{ref} - \bar{\sigma})10^6$
- L'anisotropie de déplacement chimique $\delta_{aniso} = \delta_{ZZ} - \delta_{iso} = -\delta_{\sigma}$
- Le paramètre d'asymétrie $\eta_{CS} = \frac{\delta_{YY} - \delta_{XX}}{\delta_{aniso}} = \eta_{\sigma}$

Les informations fournies par l'interaction de déplacement chimique sont principalement la coordinence et la nature des voisins. Des inhomogénéités de coordinence et la présence d'atomes de différentes natures et des partages entre plusieurs atomes des sites voisins créent donc une distribution de déplacement chimique.

IV.1.1.b L'interaction quadripolaire

Les noyaux possédant un spin nucléaire strictement supérieur à $\frac{1}{2}$ possèdent un moment quadripolaire électrique. L'origine de l'interaction quadripolaire est l'interaction de ce moment quadripolaire électrique avec le gradient de champ électrique dû aux charges extérieures au noyau. L'interaction qui en résulte est décrite par deux paramètres :

- $C_Q = \frac{eQ}{h}V_{ZZ}$, la constante de couplage quadripolaire (où Q est le moment quadripolaire du noyau, e la charge élémentaire, h la constante de Planck et V_{ZZ} la valeur du tenseur de gradient de champ électrique suivant l'axe Z dans son repère propre avec $|V_{ZZ}| \geq |V_{XX}| \geq |V_{YY}|$).
- $\eta_Q = \frac{V_{YY} - V_{XX}}{V_{ZZ}}$, le paramètre qui décrit l'asymétrie de cette interaction, avec $0 \leq \eta_Q \leq 1$ et $V_{XX} + V_{YY} + V_{ZZ} = 0$.

La valeur de ces paramètres est très sensible à la géométrie du site occupé par le noyau sondé. Des variations locales de la géométrie du site occupé par le noyau sondé impliquent une distribution de gradient de champ électrique qui résulte en un élargissement des raies.

IV.1.1.c Expériences avec échantillon statique et rotation à l'angle magique (MAS)

Les deux interactions discutées ne sont pas nécessairement isotropes : par conséquent la dépendance spatiale est à l'origine d'une modification de la fréquence de résonance en fonction de l'orientation d'un tenseur par rapport au champ magnétique (statique) appliqué. Dans notre cas les spectres RMN sont acquis sur des poudres, ainsi toutes les orientations de l'espace sont représentées et on obtient donc une série de fréquences définissant pour chaque site cristallographique et chaque type de noyau la forme des raies observées.

Tous les spectres ^{65}Cu présentés dans cette thèse ont été acquis avec un spectromètre 300 MHz (correspondant à un champ de 7.05 T) et des échantillons statiques sous forme de poudre. Pour les raisons évoquées ci-dessus, les spectres obtenus sont constitués de raies dont la position et la forme sont gouvernées par le champ magnétique appliqué et les paramètres δ_{iso} , δ_{aniso} , η_{CS} , C_Q et η_Q . La Figure 33 et la Figure 34 représentent des raies théoriques pour différentes valeurs de C_Q et δ_{aniso} .

NB : on calcule et observe que les paramètres η_Q et η_{CS} sont nuls, car les noyaux étudiés occupent des sites de symétrie 4. De plus, on considère les deux tenseurs (celui du déplacement chimique et celui du gradient de champ électrique) alignés, d'où $\beta = 0$.

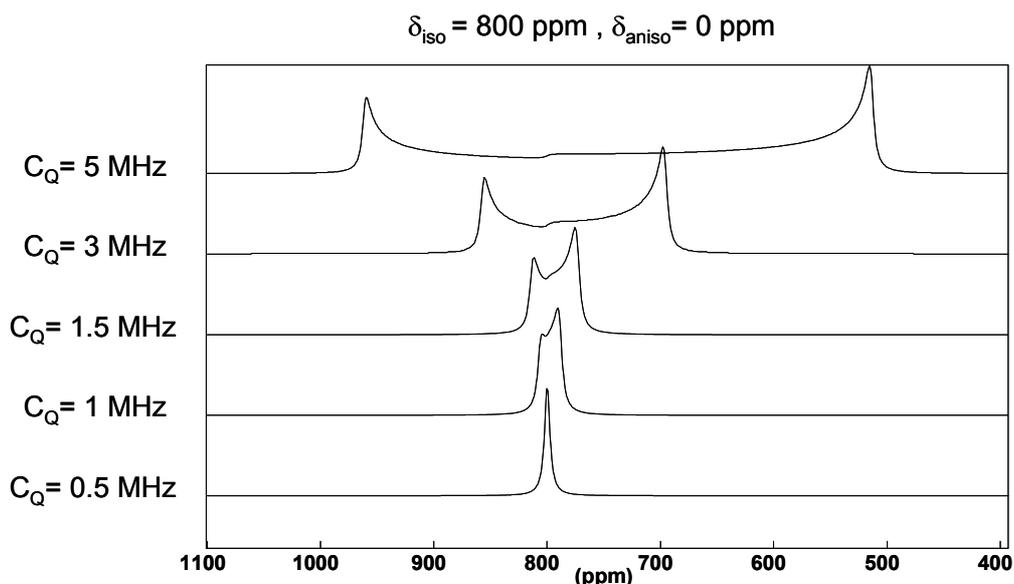


Figure 33 : Effet de la constante quadripolaire C_Q sur la forme de raie d'un spectre statique ^{65}Cu .
 Raies simulées avec le programme dmfit et le modèle int2QUAD. Echantillon statique, spectromètre 300 MHz (champ 7.05 T), $\eta_{\text{CS}} = \eta_{\text{Q}} = \delta_{\text{aniso}} = 0$.

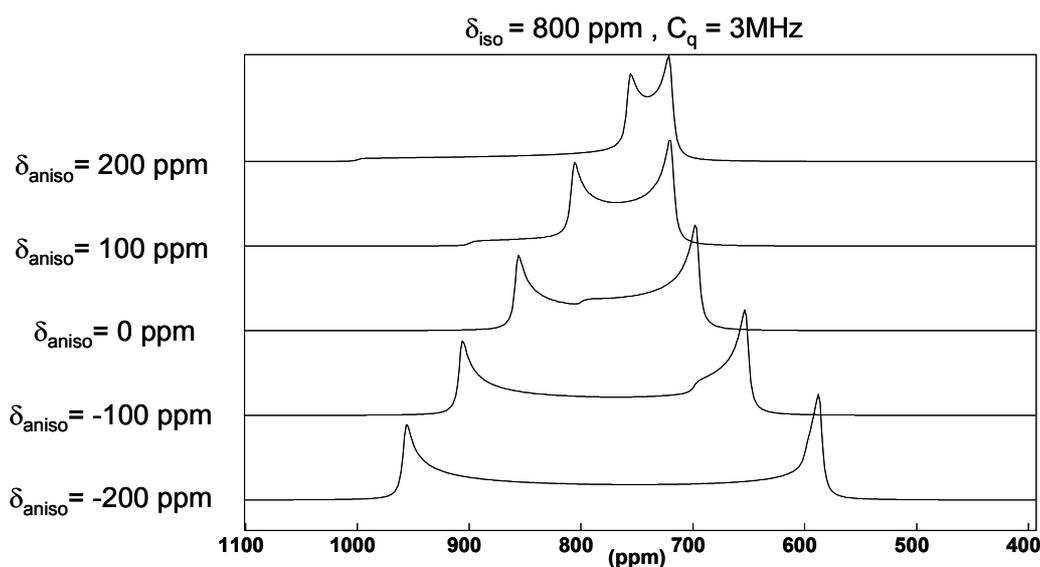


Figure 34 : Effet du déplacement chimique anisotrope sur la forme de raie d'un spectre statique ^{65}Cu .
 Raies simulées avec le programme dmfit et le modèle int2QUAD. Echantillon statique, spectromètre 300 MHz (champ 7.05 T). $\eta_{\text{CS}} = \eta_{\text{Q}} = 0, C_Q = 3 \text{ MHz}$.

Les spectres ^{119}Sn et ^{67}Zn ont été acquis sous rotation à l'angle magique à 14 et 10 kHz respectivement (MAS, pour Magic Angle Spinning) de l'échantillon. Cette technique permet de réduire grandement la partie anisotrope du déplacement chimique et de l'interaction quadripolaire (au premier ordre). D'un point de vue expérimental, la technique MAS consiste à faire tourner le rotor contenant la poudre autour d'un axe dont l'angle θ_m par rapport à l'axe du champ B_0 statique est défini par $3\cos^2\theta_m - 1 = 0$ ($\theta_m = 54.74^\circ$). On obtient alors un spectre de raies fines comme illustré Figure 35. Cependant, quand les vitesses sont

insuffisantes vis à vis de l'intensité des interactions on observe des phénomènes de recouplage donnant lieu à des bandes de rotation. Elles correspondent à des endroits du spectre où l'interaction n'est pas moyennée et sont séparées d'un multiple de la fréquence MAS (Figure 35). L'aire totale du spectre étant proportionnelle au nombre de noyaux de l'élément sondés, la rotation à l'angle magique à haute vitesse permet d'augmenter considérablement le rapport signal/bruit du spectre par rapport au spectre acquis en statique. Il est à noter que la simplification des spectres RMN par la technique MAS entraîne la perte des informations portées par l'anisotropie.

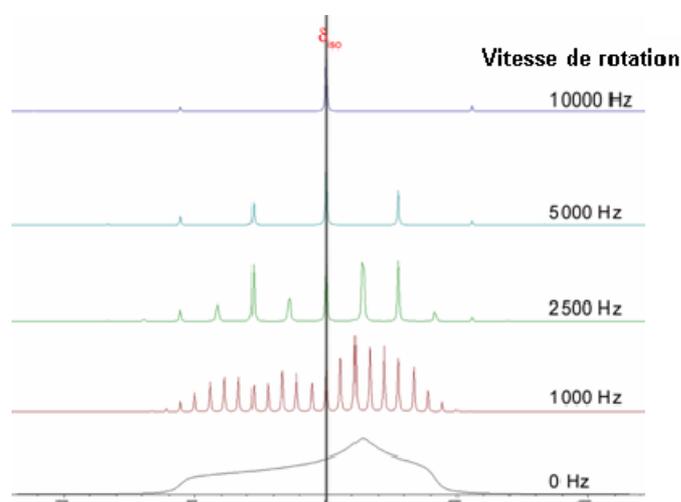


Figure 35 : Effet de la rotation à l'angle magique sur le spectre d'un composé présentant une anisotropie de déplacement chimique.

Le spectre en bas correspond à un échantillon statique. Plus la rotation est rapide, plus l'effet de l'anisotropie de déplacement chimique est atténué. L'écart entre les raies correspond à des multiples de la vitesse de rotation.

IV.1.1.d En résumé

Les spectres ^{65}Cu ont été acquis dans des conditions statiques avec un spectromètre 300 MHz. Les raies observées sont sensibles à l'interaction quadripolaire (qui dépend de la géométrie du site) et au déplacement chimique (qui dépend de la nature et de la coordinence des voisins).

Les spectres ^{119}Sn ont été acquis en conditions MAS à 14 kHz, avec le même spectromètre 300 MHz, les raies observées sont sensibles à l'interaction de déplacement chimique, dont la partie anisotrope est moyennée par le MAS.

Les spectres ^{67}Zn ont été acquis en conditions MAS à 10 kHz, avec un spectromètre 500 MHz, les raies observées sont sensibles aux interactions quadripolaire (C_Q et η_Q) et de déplacement chimique (δ_{iso}), (les parties anisotropes (δ_{aniso} et η_{CS}) sont moyennées par la rotation à l'angle magique).

Dans tous les cas, la séquence d'enregistrement est un echo de Hahn.⁸⁶ Pour les noyaux ^{119}Sn et ^{65}Cu , l'ensemble de l'echo (croissance et décroissance) a été acquis afin d'éviter totalement la distorsion des spectres, ce qui est très important pour la mise en évidence de distributions de déplacements chimiques ou de gradient de champ électrique. Pour ^{67}Zn , seule la décroissance de l'echo a été acquise afin de limiter les pertes trop importantes de signal.

IV.1.2 Signatures RMN des différents types de défauts

Etablir des relations structure – propriétés est important pour l'application photovoltaïque de CZTS. En particulier il est souvent rapporté que des compositions pauvres en cuivre et riches en zinc sont nécessaires pour obtenir des dispositifs efficaces (rendements > 5%). De la même manière, la littérature indique que le désordre cuivre-zinc semble jouer un rôle dans la performance des dispositifs. La difficulté d'obtenir des mesures de composition fiables et précises sur des échantillons déposés en couches minces empêche de déterminer si les composés pauvres en cuivre et riches en zinc qui permettent de bonnes performances photovoltaïques sont de type A, B ou les deux à la fois. Cette difficulté a de nombreuses origines très différentes : la structure des cellules solaires (empilement de plusieurs couches minces – chapitre I), de possibles inhomogénéités de composition (aussi bien dans l'épaisseur qu'à la surface), ou encore la présence de phases secondaires. De la même manière, la confirmation expérimentale de l'impact du désordre se heurte à la difficulté de le caractériser sur des échantillons déposés en couches minces.

Les défauts à l'origine de ces substitutions et du désordre impliquent des modifications de l'environnement local des atomes. On peut donc s'attendre à ce que ces défauts aient des signatures RMN spécifiques. Pour rechercher et identifier celles-ci, un large jeu d'échantillons homogènes, bien caractérisés et représentant toutes les situations possibles de composition et de niveau de désordre est utilisé dans cette étude.

IV.1.2.a Ordre / Désordre

La première étape a donc été de comparer des spectres d'échantillons de différentes compositions : stœchiométrique, de type A, B ou A+B. Dans un premier temps, nous nous sommes heurtés au fait que des échantillons qui nous semblaient identiques (même composition) ne donnaient pas les mêmes spectres RMN. En particulier, pour des échantillons stœchiométriques on s'attendait (en se basant sur la structure k sterite ordonn e)   des spectres correspondant à une structure dans laquelle les atomes de zinc et d'étain occupent chacun un seul site, et les atomes de cuivre répartis en quantité égale sur deux sites. Toujours

d'après la structure k esterite ordonnée, on n'attendait ni distribution de déplacement chimique ni distribution de gradient de champ électrique. Bien que le nombre de raies observées était conforme aux attentes, les distributions de déplacement chimique ou de gradient de champ électrique indiquaient que tous les atomes d'une même espèce et situ es sur un même site cristallographique n'avaient pas strictement le même environnement local, ce qui n'est pas conforme au modèle k esterite ordonn e jusqu'ici envisag e. Ainsi la RMN a mis en évidence la présence de défauts qui n'affectent pas la composition. Quelques études évoquaient la possibilité de désordre cationique dans le plan cuivre-zinc (voir III.1.2). Ce désordre est la conséquence de complexes de défauts $[Cu_{Zn} (2d) + Zn_{Cu} (2c)]$ dont l'énergie de formation a été calculée comme suffisamment faible pour se former en quantité importante dans les conditions de synthèse usuelles. Une série d'échantillons a donc été préparée afin de vérifier cette hypothèse. Puisque l'énergie de formation de ces défauts est modeste, on s'attend à ce qu'à haute température (telle que 750  C, température utilisée lors de nos synthèses) on les retrouve en concentration importante. Par conséquent un refroidissement rapide depuis la température de recuit (type trempe) doit « figer » une structure fortement désordonnée (Figure 36b). De la même manière, pour un refroidissement lent, on peut s'attendre à obtenir une structure beaucoup plus ordonnée (Figure 36h). Le protocole a donc été le suivant : un échantillon de composition st oechiom etrique « mère » a été pr epar e, puis, s epar e en quatre échantillons « fils ». Ces quatre échantillons ont été recuits dans les conditions habituelles (tube scell e, 750  C, montée en température 50 à/h), mais refroidis à des vitesses différentes (Figure 37), donnant lieu aux échantillons pr esent es dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Echantillons pr epar es pour l'étude du désordre cationique dans le plan Cu/Zn

Echantillon	Méthode de refroidissement	Temps de refroidissement (750 → 20 �C)
M (échantillon Mère)	Trempe eau + glace	Quelques secondes
TR (très rapide)	Trempe eau + glace	Quelques secondes
R (rapide)	Trempe air	Quelques minutes
L (lent)	Four éteint, maintenu ferm�e	Quelques heures
TL (très lent)	Contr�ol�e par thermocouple, -10 �C/h	Quelques jours

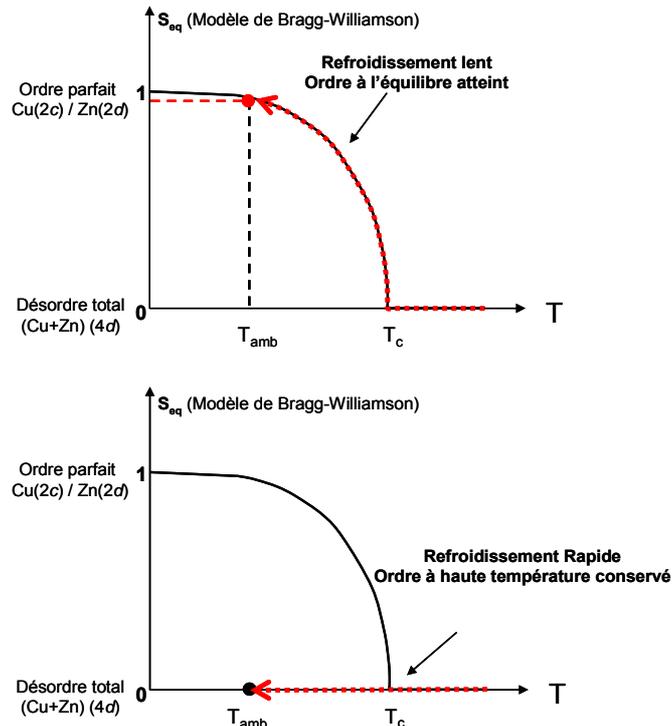


Figure 36 h (haut) et b(bas) : Représentations schématiques de l'impact de la vitesse de refroidissement sur le désordre (d'après le modèle de Bragg et Williams⁸⁷).

T_c est la température critique de changement de phase (évaluée à 270 °C)

S_{eq} est le paramètre d'ordre à l'équilibre pour lequel 1 correspond à un ordre parfait (seulement Cu en 2c et Zn en 2d) et 0 à une distribution aléatoire (50/50 Cu et Zn sur un site 4d)

Sur les figures, sont schématisés en pointillé rouge les historiques thermiques des échantillons refroidis très rapidement (en bas) et très lentement (en haut) : lorsque le refroidissement est très lent, l'évolution de l'ordre suit la valeur à l'équilibre, qui conduit à un ordre élevé. Au contraire, lorsque le refroidissement est très rapide, l'ordre reste celui de la structure à haute température.

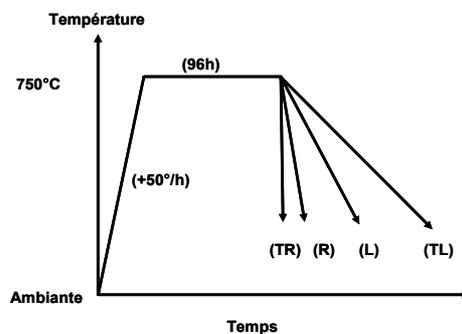


Figure 37 : Représentation schématique du programme de recuit utilisé pour l'expérience : tous les échantillons sont recuits 96 h puis refroidis à des vitesses différentes.

IV.1.2.a.1 RMN de ¹¹⁹Sn (noyau dipolaire)

L'isotope 119 de l'étain a un spin de 1/2. Par conséquent, 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 (et la rotation à l'angle magique fait perdre l'information concernant l'anisotropie de déplacement chimique). L'étain étant un noyau lourd, les atomes situés au-delà de la première sphère de coordination ont un impact observable sur l'interaction de déplacement chimique.

Dans la structure k esterite ordonnée de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 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) – voir Figure 38). Ils doivent donc tous produire un signal RMN au même déplacement chimique. Le spectre RMN étant la somme des signaux de chaque noyau, le spectre RMN résultant doit être constitué d'une unique raie fine et symétrique. Les spectres des échantillons L et TL présentent une raie fine et assez symétrique à -122 ppm, celle-ci est donc attribu e aux noyaux d'étain 119 qui ont l'environnement de la structure k esterite ordonnée (voir Figure 39 et encart Figure 40).

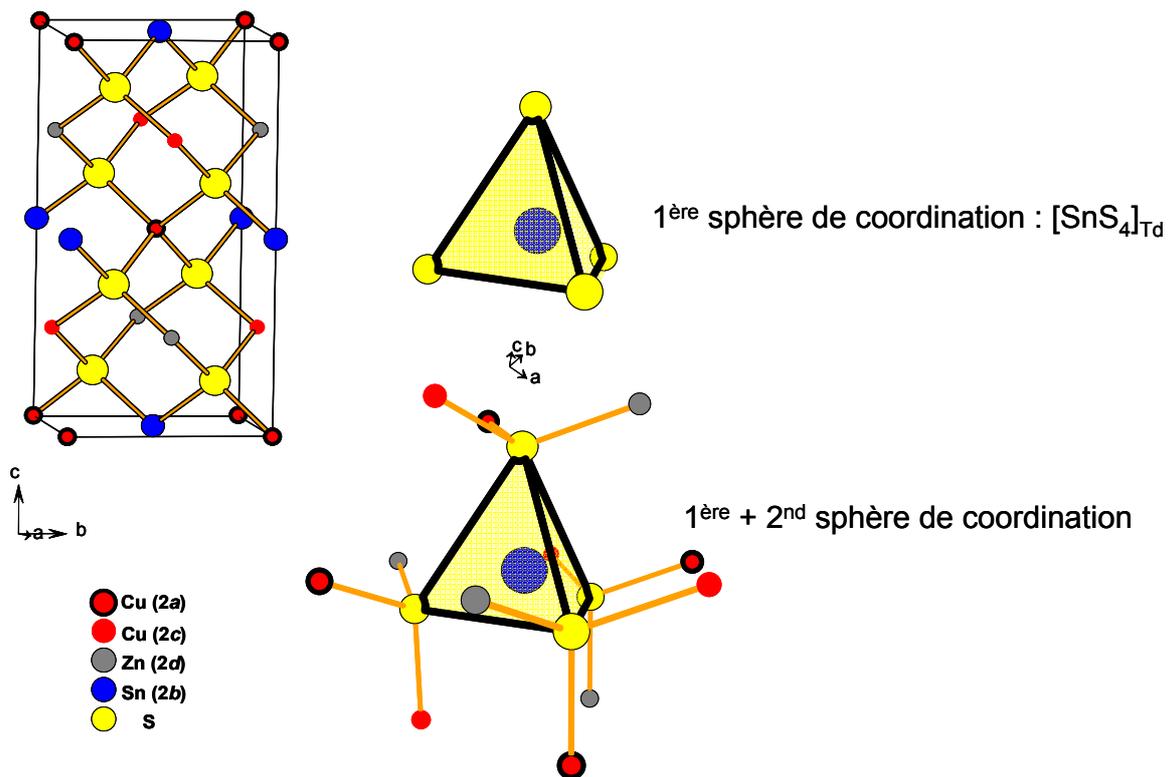


Figure 38 : Environnement des atomes d'étain dans la structure k esterite ordonnée.

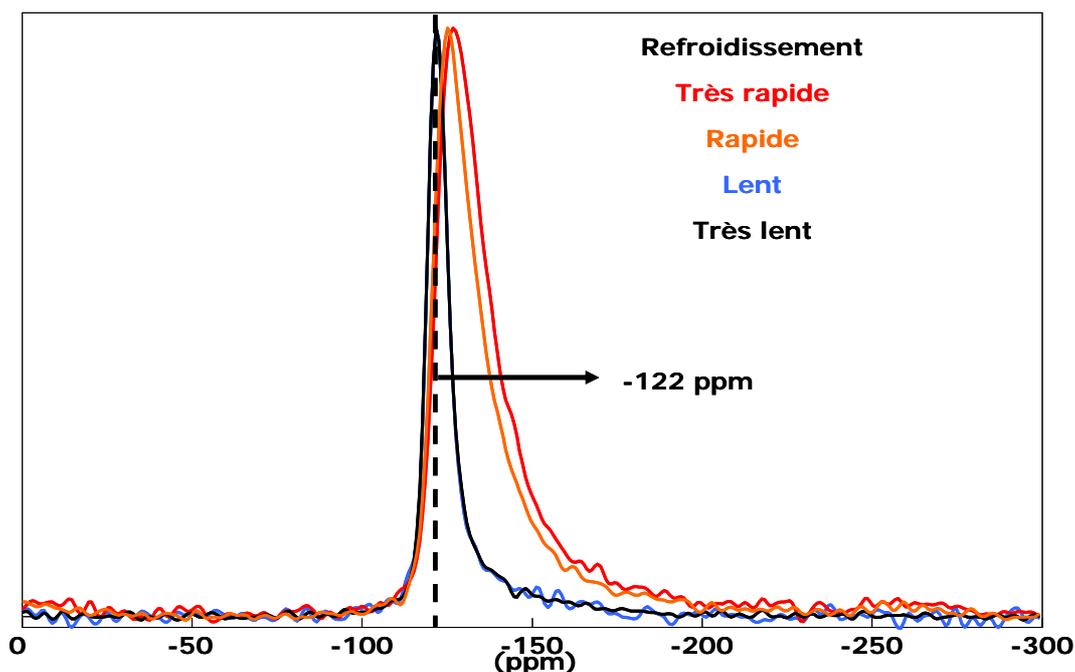


Figure 39 : Spectres MAS RMN ^{119}Sn d'échantillons stoechiométriques refroidis dans des conditions différentes.

Plus le refroidissement est rapide, plus la distribution de déplacements chimiques est large, ce qui traduit une augmentation du désordre dans le plan cuivre/zinc. Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

A l'inverse, les spectres des échantillons R et TR montrent une raie asymétrique (Figure 39) et plus large, et légèrement décalée vers les plus grandes valeurs de déplacement chimique : ces changements sont la conséquence d'une distribution de déplacements chimiques isotrope due au fait que tous les atomes d'étain n'ont pas tous le même environnement chimique. Cependant le maximum est assez proche des -122 ppm des atomes d'étain dans la structure kesterite, il n'y a donc pas de modification majeure de leur environnement.

Ces spectres sont décomposés via le programme dmfit⁸⁸. En utilisant des courbes de type gaussienne-lorentzienne et en fixant une contribution correspondant aux atomes d'étain dans la structure ordonnée (position, largeur et forme déterminées à partir de l'affinement du spectre de l'échantillon TL), l'intensité de cette contribution converge vers une valeur très faible (Figure 40) pour les échantillons R et TR. Cela montre qu'à l'échelle de la RMN de l'étain aucun atome d'étain (ou une très faible proportion) dans les échantillons R et TR n'a un environnement correspondant strictement à celui de la structure kesterite ordonnée.

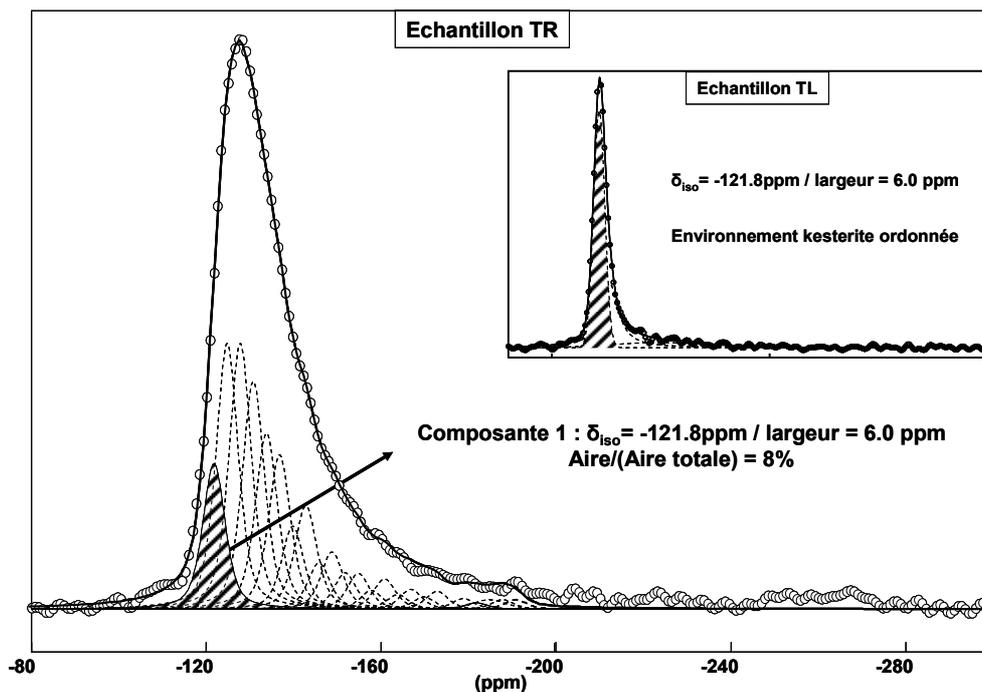


Figure 40 : Illustration de l'évolution de l'intensité de la raie à -122 ppm : décomposition des spectres MAS ^{119}Sn des échantillons TR (figure principale) et TL (encart). Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d. Pour la décomposition, on utilise une raie ayant les paramètres déterminés comme étant ceux de la contribution des atomes d'étain ayant un environnement ordonné (contribution hachurée). La distribution de déplacements chimiques isotropes est représentée par un grand nombre de contributions de même largeur espacées de 3 ppm. Cette façon de représenter la distribution correspond à un modèle mathématique et non une réalité structurale.

Ces observations s'expliquent très bien avec le modèle kesterite désordonnée. En effet, dans celui-ci, le plan cuivre-zinc est décrit par un seul site $-4d-$ occupé par la même quantité d'atomes de zinc et de cuivre distribués aléatoirement. Chaque atome d'étain a 8 atomes sur un site $4d$ dans sa seconde sphère de coordination (voir Figure 41), et ces atomes peuvent être de deux natures différentes (cuivre ou zinc). En considérant seulement deux sphères de coordination, et que les atomes substitués ne sont pas équivalents cela correspond à $2^8 = 256$ environnements possibles pour chaque atome d'étain (voir Figure 41). Une seule de ces combinaisons correspond à l'environnement de l'étain dans la structure kesterite ordonnée, d'où la quasi-disparition du signal à -122 ppm. Seules des substitutions entre Cu^+ et Zn^{2+} (qui ont un numéro atomique proche et la même configuration électronique) différencient ces configurations. La position du signal RMN ne doit donc varier que faiblement entre ces différentes configurations. Ainsi, l'élargissement important de la raie est dû au fait que celle-ci est la somme de nombreuses contributions qui ont des valeurs proches de déplacements chimiques. Enfin, le fait que la raie sur le spectre de l'échantillon TR soit encore plus large que celle sur celui de l'échantillon R (Figure 39) indique que le désordre y est encore plus important.

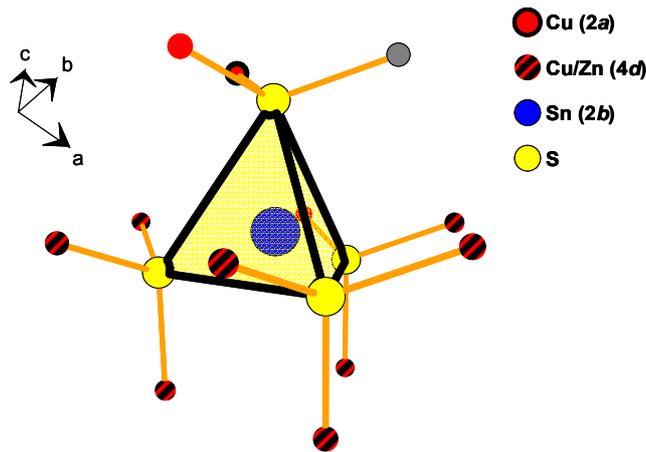


Figure 41 : Environnement des atomes d'étain dans la structure k esterite désordonnée.

En résumé : ⁸⁵

- Un composé stoechiométrique de structure k esterite ordonnée donne lieu à un spectre RMN de l'étain comportant une unique raie à -122 ppm, qui est donc caractéristique de cette structure.
- La concentration en complexes de défauts [$\text{Cu}_{\text{Zn}}(2d) + \text{Zn}_{\text{Cu}}(2c)$], et donc le taux de désordre dans le plan Cu/Zn peut être ajust e via la vitesse de refroidissement lors de la synthèse : sur les échantillons refroidis lentement le désordre est très faible (la raie sur le spectre ^{119}Sn est très majoritairement constitu e d'une seule composante à -122 ppm), alors qu'avec des refroidissements rapides le désordre est très important (intensité très faible de la composante correspondant à l'environnement ordonn e sur les spectres ^{119}Sn).
- Ce désordre dans le plan Cu/Zn est à l'origine d'une distribution de déplacements chimiques isotropes, qui élargit la raie à -122 ppm et la rend asymétrique.

IV.1.2.a.2 RMN de ^{65}Cu et ^{67}Zn (noyaux quadripolaires)

Tout comme les noyaux ^{119}Sn , les noyaux ^{65}Cu et ^{67}Zn sont sensibles au déplacement chimique. Mais ayant un spin supérieur à 1 (respectivement 3/2 et 5/2) il faut prendre en compte l'interaction quadripolaire entre le moment quadripolaire de ces noyaux et le gradient de champ électrique (GCE) qu'ils subissent. Cette interaction est particulièrement sensible à la géométrie du site et est décrite par deux paramètres : la constante de couplage quadripolaire (C_q), et le paramètre d'asymétrie η_Q , qui reflètent l'anisotropie du gradient de champ électrique. Dans le cas de CZTS, tous les atomes de cuivre et de zinc occupent des sites tétraédriques form es par quatre atomes de soufre : $[\text{CuS}_4]_{\text{Td}}$ & $[\text{ZnS}_4]_{\text{Td}}$. Plus ces tétraèdres sont distordus (c'est-à-dire plus les angles soufre-cation-soufre sont  cart es de

$\arccos(-1/3) \approx 109.47^\circ$), plus la valeur de C_Q est élevée. Les spectres ^{67}Zn ayant été enregistrés en conditions MAS, on ne peut obtenir le paramètre δ_{aniso} .

Dans la structure k sterite (ordonn e comme d sordonn e), les atomes de zinc occupent un seul site cristallographique, et les atomes de cuivre sont répartis en quantité identique sur deux sites distincts. Cela explique pourquoi on observe une seule raie sur les spectres ^{67}Zn (Figure 44) et ^{119}Sn (Figure 39), contre deux raies sur le spectre ^{65}Cu (Figure 43). Cela permet également d'écarter facilement la structure stannite, dans laquelle il n'y a qu'un seul site de cuivre, plus de détails partie IV.1.2.f)

Etude de l'échantillon TL :

Le spectre ^{65}Cu de l'échantillon TL a été décomposé (voir Figure 42), montrant qu'il est composé de deux raies de même intensité. Les atomes de cuivre sont donc répartis en quantité égale entre deux sites, ce qui est conforme à la structure k sterite. Les paramètres C_Q et δ_{aniso} obtenus par cet affinement permettent d'attribuer chaque raie au site cristallographique correspondant : une raie avec une valeur de C_Q plus  lev e est la conséquence d'un gradient électrique subi plus intense, et donc à un environnement plus distordu. A partir des positions atomiques d termin es par DRX sur monocristal, on observe que le site $2a$ est nettement plus distordu que le site $2c$ (variance des angles des tétraèdres $[\text{CuS4}]_{\text{Td}} = 4.3$ et 1.5° respectivement) (Figure 45). Il semble donc que la raie avec la valeur de C_Q plus importante (la raie la plus large) puisse être attribu e aux atomes de cuivre sur le site $2a$, et la raie plus étroite aux atomes de cuivre sur le site $2c$. Afin de confirmer cette attribution, on compare les valeurs expérimentales des constantes quadripolaires C_Q de chaque raie, obtenues par l' affinement des spectres, avec des valeurs obtenues par calculs DFT et hybride (voir détails annexe C). Les deux valeurs calcul es sont très proches des valeurs expérimentales et permettent de confirmer sans ambiguïté l'attribution de la raie large aux atomes de cuivre sur le site $2a$, et de la raie plus fine aux atomes de cuivre sur le site $2c$ (Tableau 29).

La valeur absolue calcul e de la constante quadripolaire C_Q pour le site du zinc à partir de la structure k sterite ordonn e est de 0.85 MHz, ce qui est compatible avec la valeur expérimentale puisque à partir du spectre ^{67}Zn de cet échantillon (Figure 44) on détermine que $|C_Q|$ est de l'ordre de 1 MHz (la raie étant fine on ne peut pas obtenir de valeur précise à partir de cette expérience).

Tableau 29 : Valeurs expérimentales de C_Q et η_Q comparées aux valeurs calculées avec le modèle k esterite ordonn e, en MHz.

Seules les valeurs absolues de C_Q sont accessibles expérimentalement. L'attribution des raies 1 et 2 aux sites 2a et 2c est faite sur la base des calculs avec le modèle k esterite ordonn e.

	$^{65}\text{Cu} (C_Q / \eta_Q)$		$^{67}\text{Zn} (C_Q / \eta_Q)$
	Raie 1	Raie 2	
Expérimental (valeurs absolues)	$6.5 \pm 0.1 / 0$	1.5 ± 0.1	$\approx 1 / 0$
HSE_06_K�esterite	Site 2a : $-6.6 / 0$	Site 2c : $1.8 / 0$	Site 2d : $-0.8 / 0$

Les spectres ^{65}Cu et ^{67}Zn d'un échantillon refroidi lentement ayant  ete interprètes, on peut les comparer aux spectres d'échantillons refroidis plus rapidement, afin d'étudier l'impact du désordre sur ceux-ci.

Plus le refroidissement est rapide, plus les raies sur le spectre RMN du cuivre sont élargies et déformées, ce qui reflète la présence d'une distribution de gradient de champ électrique en plus d'une distribution de déplacements chimiques (Figure 43). Cette observation peut s'expliquer par l'augmentation du désordre cuivre-zinc : en effet ce phénomène modifie la distribution des charges autour des atomes environnants. Ainsi tous les atomes de cuivre sur un même site cristallographique ne subissent pas strictement le même gradient de champ électrique, d'où cette distribution de gradient de champ électrique (voir Figure 46).

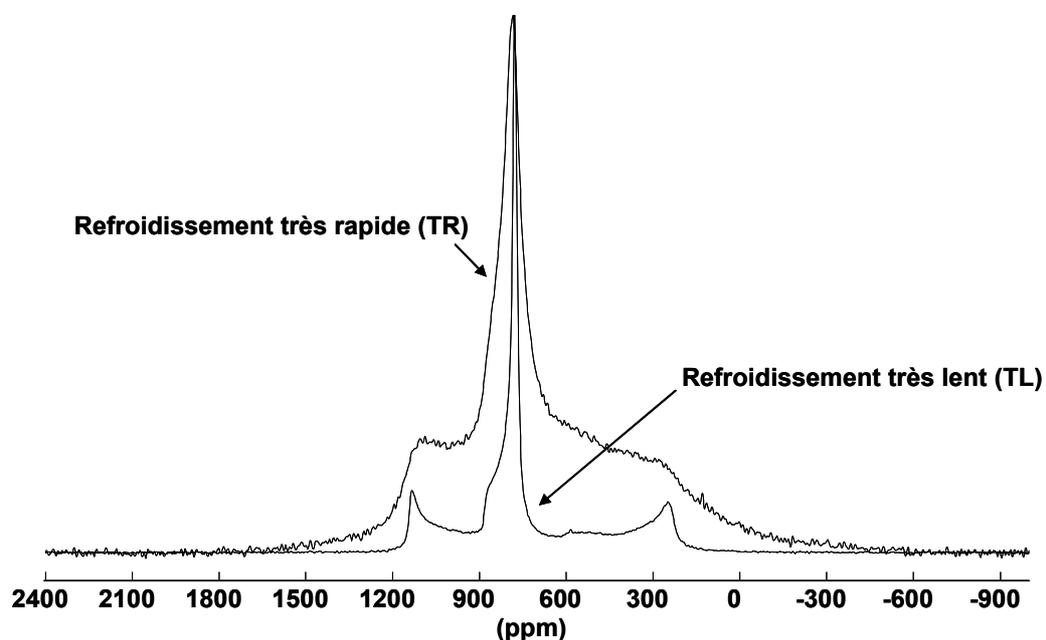


Figure 42 : Spectre ^{65}Cu d'un échantillon stoechiométrique refroidi très lentement.

L'élargissement et la déformation des raies est la conséquence de distributions de déplacements chimiques et de gradients de champ électriques. Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

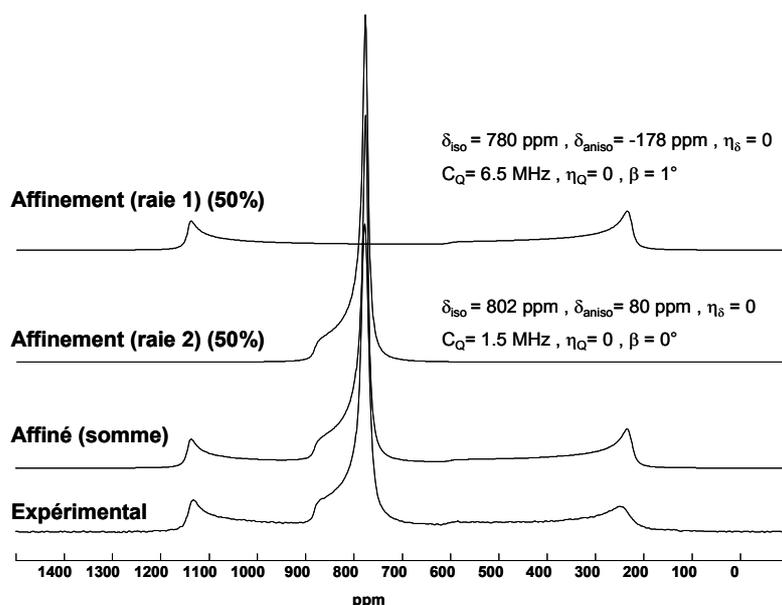


Figure 43 : Spectres ^{65}Cu d'échantillons stœchiométriques refroidis lentement et rapidement.

La décomposition montre que ce spectre est constitué de deux raies, dont les constantes quadripolaires C_Q permettent d'attribuer les raie large et fines aux atomes de cuivre sur les sites $2a$ et $2c$ respectivement. Les valeurs entre parenthèse correspondent aux intensités affinées de chaque raie.

Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

De la même manière que pour les spectres RMN du cuivre, on observe une distribution de gradient de champ électrique sur le spectre du zinc qui est importante pour l'échantillon refroidi très rapidement, mais nulle sur le spectre de celui refroidi très lentement. L'apparition de cette distribution de gradients de champs électriques a la même origine pour les spectres du zinc que pour ceux du cuivre : à savoir une distribution de charges qui n'est pas la même autour de chaque atome de zinc, à cause du désordre cationique (Figure 44). Le fait que l'on n'observe pas de pic supplémentaire sur le spectre de l'échantillon TR semble confirmer que tout le zinc reste dans le plan Cu/Zn. Toutefois, considérant la largeur importante du signal et le rapport signal/bruit faible (dû à la faible réponse du zinc en RMN), on ne peut pas définitivement exclure qu'une faible portion de zinc vienne occuper le site $2a$.

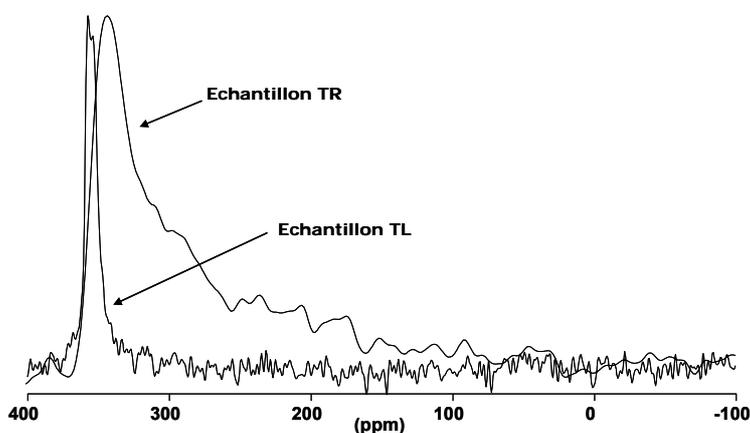


Figure 44 : Spectres MAS ^{67}Zn des échantillons stœchiométriques refroidis très lentement (TL) et très rapidement (TR).

On observe clairement un élargissement asymétrique de la raie, caractéristique de l'apparition d'une distribution de gradient de champ électrique. Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

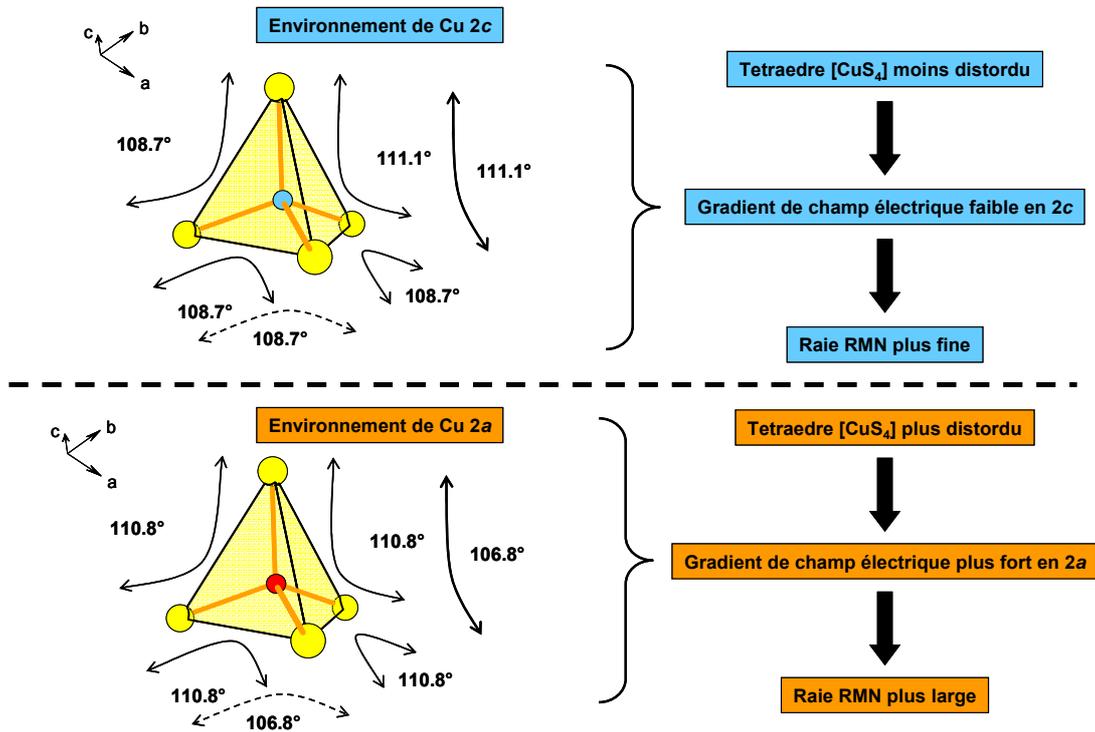


Figure 45 : Les environnements des atomes de cuivre dans la structure kèsterite montrent que le site 2a est plus distordu que le site 2c ce qui implique un gradient de champ électrique plus fort.

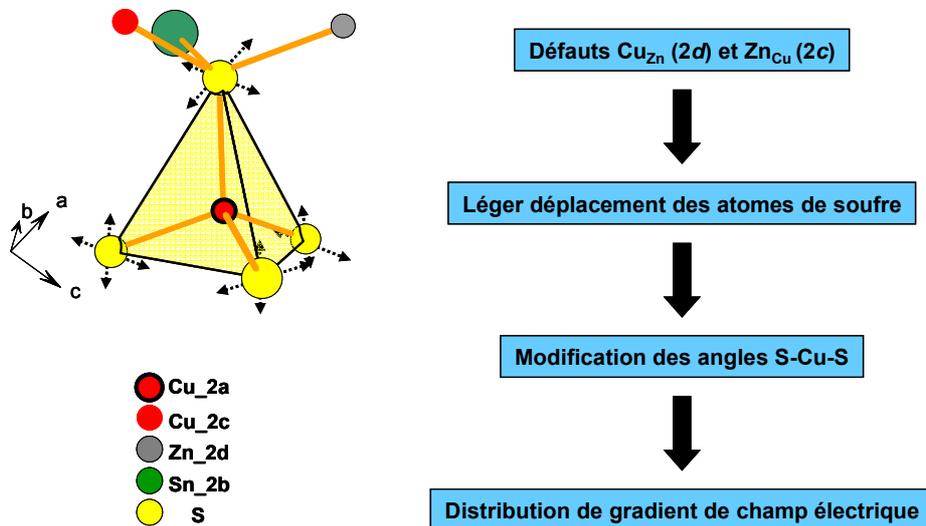


Figure 46 : Illustration du lien entre le désordre dans le plan cuivre-zinc et la distribution de gradient de champ électrique autour du site 2a.

Cette illustration ne dépend que de l'environnement proche du site 2a. Le gradient de champ électrique dépend de l'ensemble des charges dans la maille, mais est principalement la conséquence des charges les plus proches.

IV.1.2.b Echantillons de type A

L'étude des spectres RMN d'échantillons stœchiométriques refroidis à différentes vitesses a montré que l'effet du désordre est à prendre en compte lorsqu'on veut étudier les spectres RMN des composés CZTS. Afin de séparer les effets sur les spectres de la substitution de ceux du mode de refroidissement, dans un premier temps seuls des échantillons refroidis très lentement (et donc très peu affectés par le désordre Cu/Zn) seront étudiés. On obtiendra ainsi une signature spécifique de ce type de substitution (sans ambiguïté due au désordre).

Les spectres ^{65}Cu et ^{67}Zn des échantillons de type A sont très proches de ceux des échantillons de composition stœchiométrique (rappel : la substitution de type A est $[\text{V}_{\text{Cu}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}]$, ces échantillons ont donc des compositions $\text{Cu}_{2-2x}\text{Zn}_{1+x}\text{SnS}_4$). Cela confirme qu'il n'y a pas de modification structurale majeure (point discuté plus en détail dans le paragraphe IV.1.2.f) (Figure 47 et Figure 48).

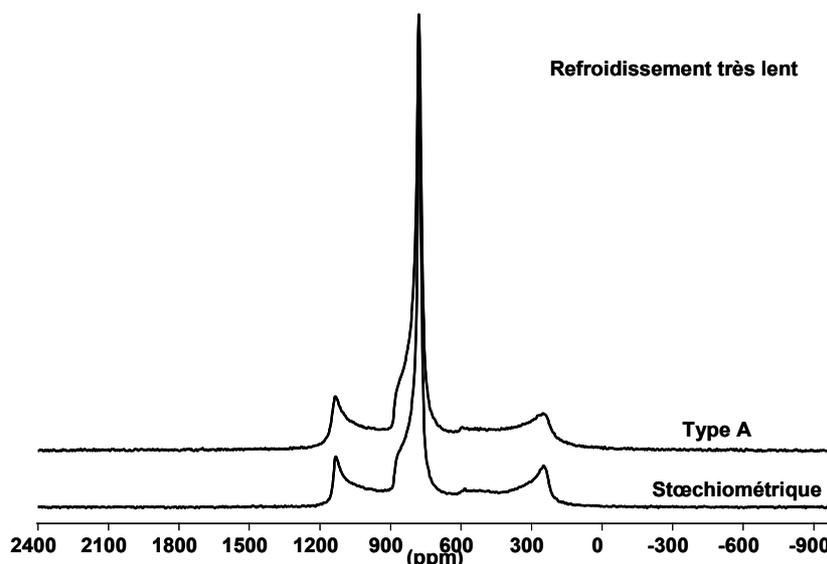


Figure 47 : Comparaison des spectres ^{65}Cu d'un échantillon stœchiométrique et d'un échantillon de type A refroidi très lentement ($10\text{ }^\circ\text{C/h}$).

Ces spectres sont similaires, les échantillons ont donc une structure proche.
Spectres normalisés. Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

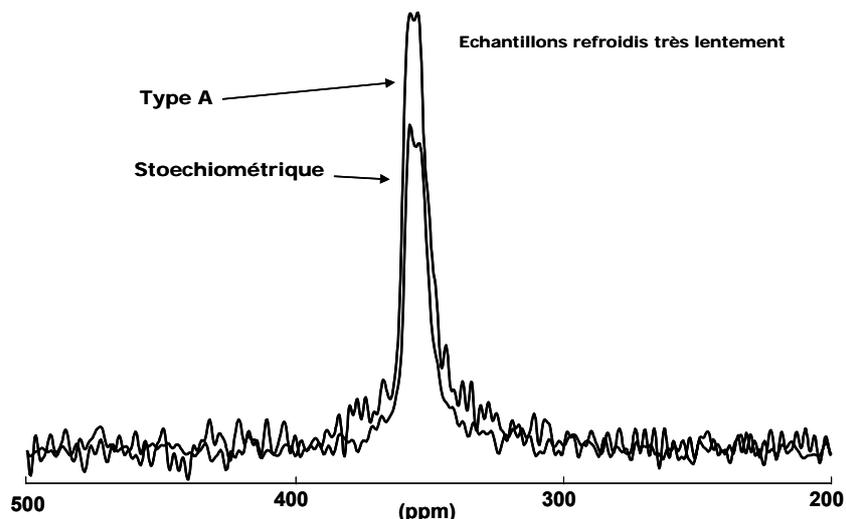


Figure 48 : Comparaison des spectres MAS ^{67}Zn d'un échantillon stoechiométrique et d'un échantillon de type A refroidis très lentement (10 °C/h)

Ces spectres sont similaires, les échantillons ont donc une structure proche.
Spectres normalisés. Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

On observe par contre l'apparition d'une raie supplémentaire sur les spectres de l'étain (à -80 ppm). La présence de lacunes sur le site $2a$ est caractéristique de la substitution de type A. Or l'intensité de la raie supplémentaire est d'autant plus importante que le taux de lacunes déterminé par analyses de compositions augmente (Figure 49). Cette raie apparaît donc comme une signature de la présence de lacunes en $2a$, et donc d'échantillons de type A (seuls les échantillons de type A possèdent des lacunes sur ce site).

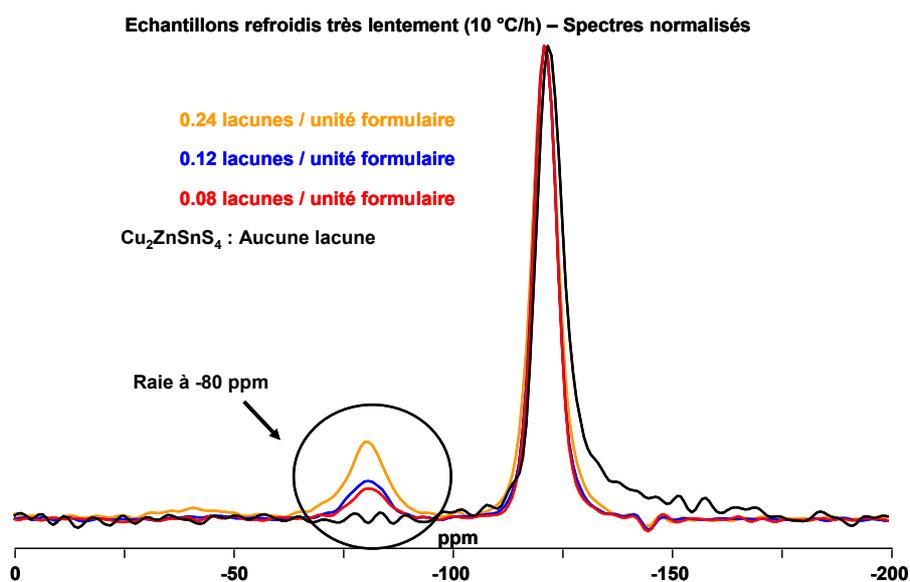


Figure 49 : Evolution de l'intensité de la raie à -80 ppm avec le taux de lacunes sur le spectre ^{119}Sn .
L'intensité de la raie à -80 ppm augmente avec le taux de lacunes déterminé par analyse de composition, elle est donc caractéristique.
Spectres normalisés. Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

On peut expliquer l'origine de l'apparition de cette raie supplémentaire : la présence de lacunes dans la structure implique une modification importante de l'environnement des atomes d'étain à proximité. Ainsi la majorité des atomes d'étain ont le même environnement que dans la structure k esterite (1^{ère} sphère de coordination : tétraèdre de soufre $[\text{SnS}_4]_{\text{Td}}$ / 2^{ me} sphère : $4 \times \text{Cu}_{2a} + 4 \times \text{Cu}_{2c} + 4 \times \text{Zn}_{2d}$), d'où le fait que le pic principal reste celui à -122 ppm. Toutefois il existe maintenant des atomes d'étain qui sont toujours en environnement $[\text{SnS}_4]_{\text{Td}}$ (ce qui explique que la raie supplémentaire ne soit pas très  loign e de celle correspondant aux atomes d'étain dans la configuration st ochiom trique) mais avec une lacune dans leur 2^{ me} sphère de coordination (Figure 50). Cette situation correspond à une perturbation électronique beaucoup plus importante qu'un simple échange cuivre/zinc, ce qui explique l'apparition d'une raie supplémentaire.

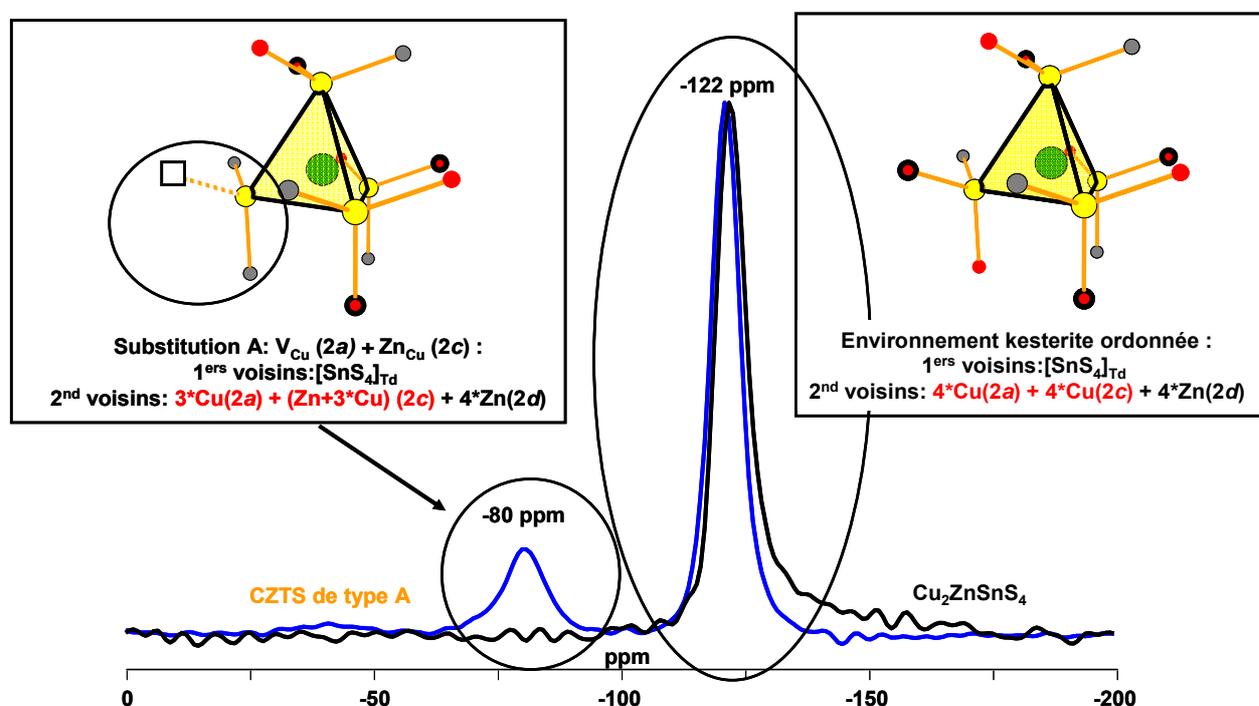


Figure 50 : Spectres ^{119}Sn d'échantillons st ochiom triques et de type A refroidis lentement.

Les atomes d'étain dans l'environnement st ochiom trique sont à l'origine de la raie à -122 ppm. Lorsqu'une lacune appar it sur un site 2a, l'environnement des atomes d'étain à proximité, ces atomes sont à l'origine de la raie à -80 ppm.

Spectres normalisés. Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

Cette raie supplémentaire est présente sur les spectres des échantillons de type A quelque soit la vitesse de refroidissement (puisque le désordre Cu/Zn n'affecte en rien la présence de lacunes) (Figure 51). On dispose ainsi d'une signature de la substitution de type A, au travers de la présence de lacunes dans l'environnement d'une partie des atomes d'étain.

Sur les échantillons comportant la plus grande concentration de lacunes, on observe un troisième pic, proche de -40 ppm, et qui pourrait correspondre à des atomes d'étain ayant deux lacunes dans leur seconde sphère de coordination (Figure 52). Cette hypothèse est supportée par le fait que cela correspond à un décalage double de celui observé pour les atomes d'étain avec une lacune dans leur seconde sphère de coordination.

Une augmentation de la vitesse de refroidissement a le même impact sur les spectres ^{65}Cu et ^{119}Sn des composés stœchiométriques et de type A : apparition d'une distribution de déplacements chimiques pour les deux noyaux, à laquelle s'ajoute une distribution de gradients de champ électrique pour les spectres ^{65}Cu (Figure 51 et Figure 53). On peut donc étudier l'ordre dans un composé CZTS par RMN, y compris pour des composés non stœchiométriques.

Une étude plus approfondie du désordre dans les composés non stœchiométriques est présentée dans la partie IV.1.3.

NB : Aucun spectre ^{67}Zn d'un échantillon de type A refroidi rapidement n'a été acquis, l'enregistrement étant très long (de l'ordre d'une semaine) et l'accès à la machine étant limité.

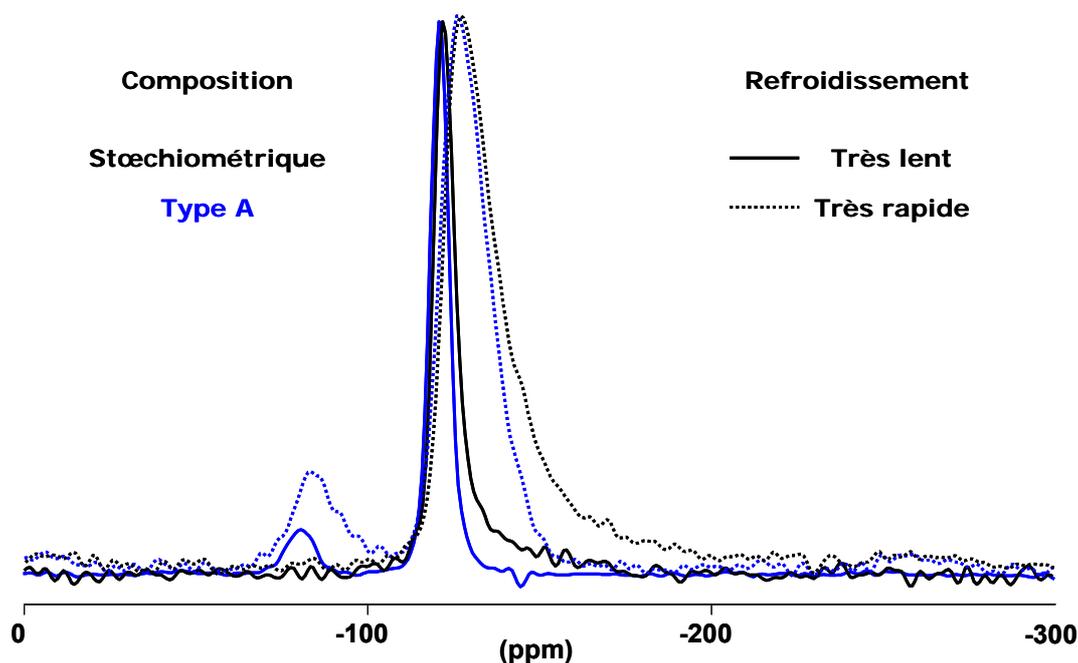


Figure 51 : Spectres MAS ^{119}Sn d'échantillons stœchiométriques (en noir) et de type A (en bleu) refroidis très lentement (traits pleins) et très rapidement (traits pointillés).

Pour ces deux types de composition, une augmentation de la vitesse de refroidissement provoque une augmentation du désordre dans le plan cuivre-zinc, à l'origine d'une distribution de déplacements chimiques (qui est l'origine de l'élargissement des raies).

Spectres normalisés. Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

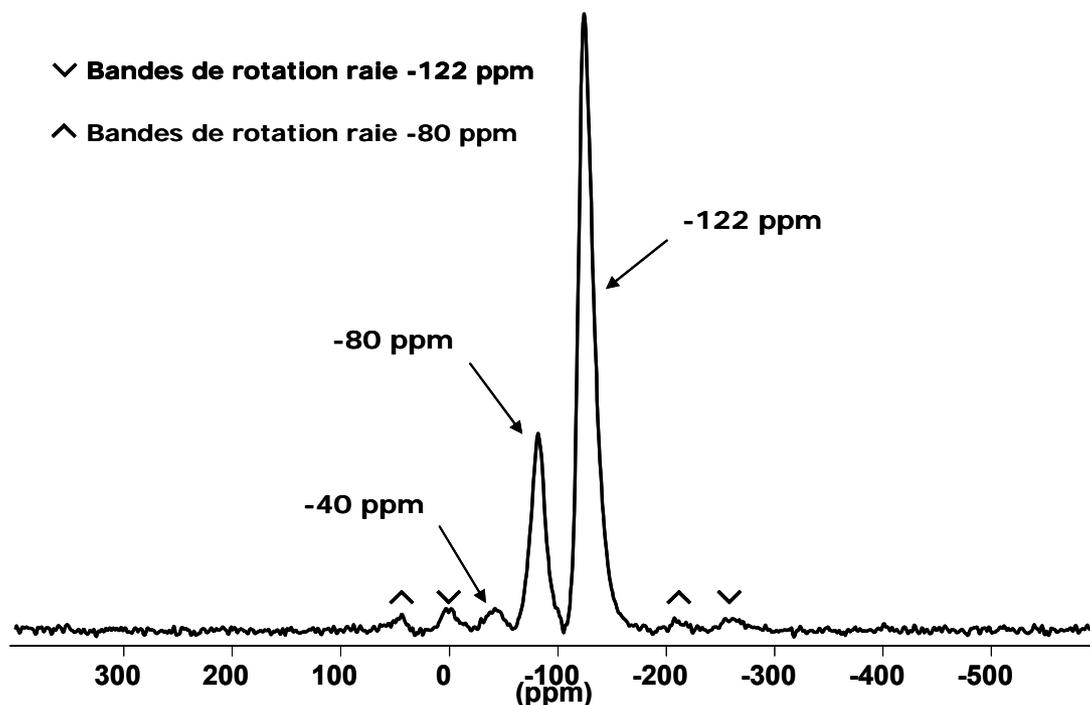


Figure 52 : Spectre ^{119}Sn d'un échantillon très écarté de la stœchiométrie (dont la structure comporte beaucoup de lacunes)

On observe une troisième raie, à -40 ppm. Spectres normalisés. Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

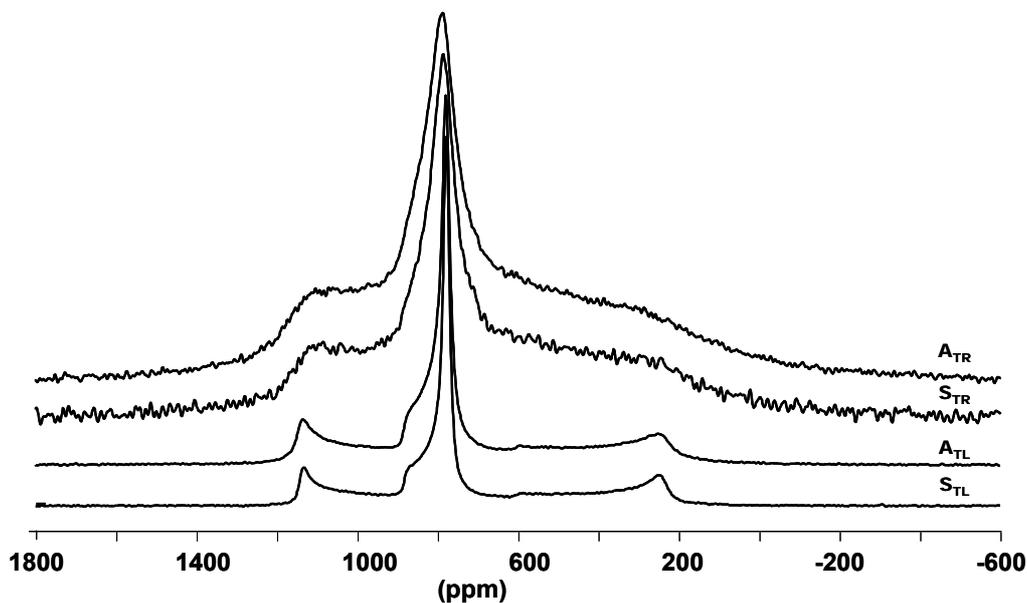


Figure 53 : Spectres ^{65}Cu d'échantillons stœchiométriques (S) et de type A (A) refroidis très rapidement (indice TR) et très lentement (indice TL)

Pour ces deux types de composition, une augmentation de la vitesse de refroidissement provoque une augmentation du désordre dans le plan cuivre-zinc, à l'origine d'une distribution de déplacements chimiques et de gradients de champs électriques (qui déforment les raies). Spectres normalisés. Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

IV.1.2.c Echantillons de type B

La substitution de type B ($[2Zn_{Cu} + Zn_{Sn}]$, qui donne des échantillons de composition $Cu_{2-2y}Zn_{1+3y}Sn_{1-y}S_4$) n'introduit pas de lacunes dans la structure, seulement la substitution d'atomes de cuivre et d'étain par du zinc. Ainsi, tous les atomes d'étain dans la structure conservent un environnement $[SnS_4]_{Td}$ sans lacune dans la seconde sphère de coordination, cela explique qu'on observe seulement le pic principal à -122 ppm sur le spectre ^{119}Sn (Figure 54). De la même manière le spectre ^{65}Cu est très proche de celui de la référence stœchiométrique (Figure 56). La structure n'est donc pas fortement impactée par cette substitution (pas de transition vers une autre phase type telle que la stannite). Cette substitution $[2Zn_{Cu} + Zn_{Sn}]$ suggère des zones très riches en zinc, mais pauvres en étain et en cuivre (à l'échelle de quelques sphères de coordination).

Les atomes de zinc dans cette zone ont donc un environnement notablement différent de ceux dans la configuration stœchiométrique qui doit conduire à une signature spécifique de la substitution de type B (Figure 55). Afin de rechercher cette signature, le spectre ^{67}Zn d'un échantillon de type B et refroidi lentement a été enregistré (voir Figure 57) :

Il a été précédemment montré que les composés CZTS stœchiométriques ou de type A ont une raie caractéristique à 355 ppm. On observe également une raie fine caractéristique de l'impureté ZnS à 379 ppm. Le signal qui s'étend environ de 360 à 377 ppm est présent aussi bien sur les échantillons refroidis lentement que rapidement (c'est-à-dire quelque soit la quantité de désordre cuivre-zinc), il est donc caractéristique de la substitution de type B (voir paragraphe suivant, Figure 59). Les écarts à la stœchiométrie de type B sont très limités et difficiles à quantifier précisément, de plus les temps d'acquisition des spectres RMN ^{67}Zn sont particulièrement longs (plusieurs jours) il n'a donc pas été possible de suivre l'évolution de l'intensité de ce signal pour des échantillons de type B comportant des taux de substitution différents.

Enfin, on retrouve le même effet général de la vitesse de refroidissement que pour les composés stœchiométriques et de type A (voir Figure 56). Une étude plus approfondie du désordre dans les composés non stœchiométriques est présentée dans la partie IV.1.3.

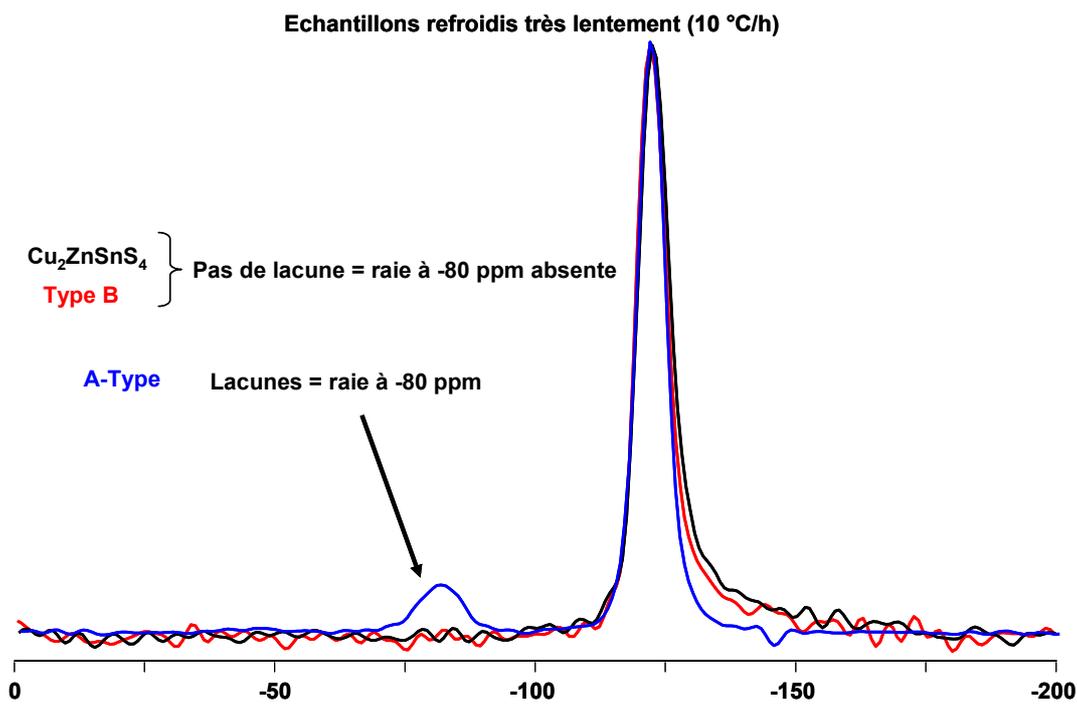


Figure 54 : Spectres MAS ¹¹⁹Sn d'échantillons stœchiométrique, de type A et B refroidis lentement
 La substitution de type B n'est pas lacunaire, on observe donc seulement la raie à -122 ppm.
 Spectres normalisés. Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

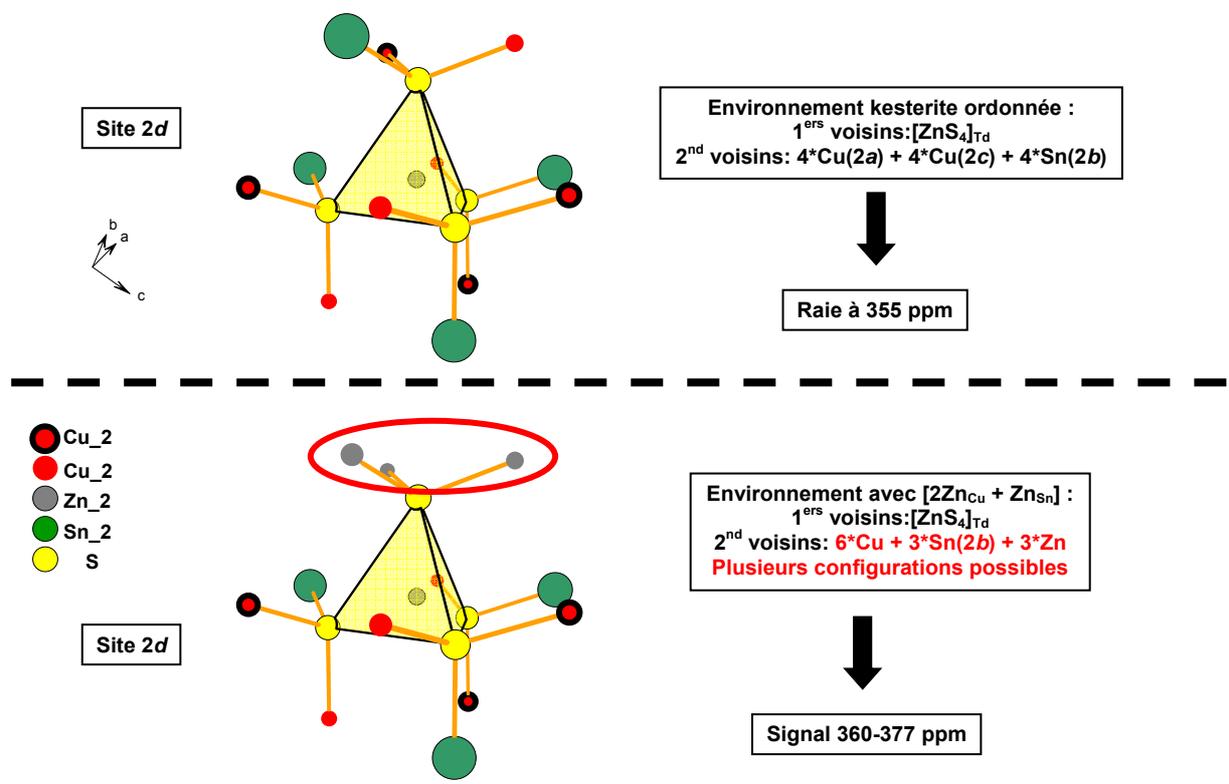


Figure 55 : Environnement du zinc en configuration stœchiométrique et lors d'une substitution de type B.

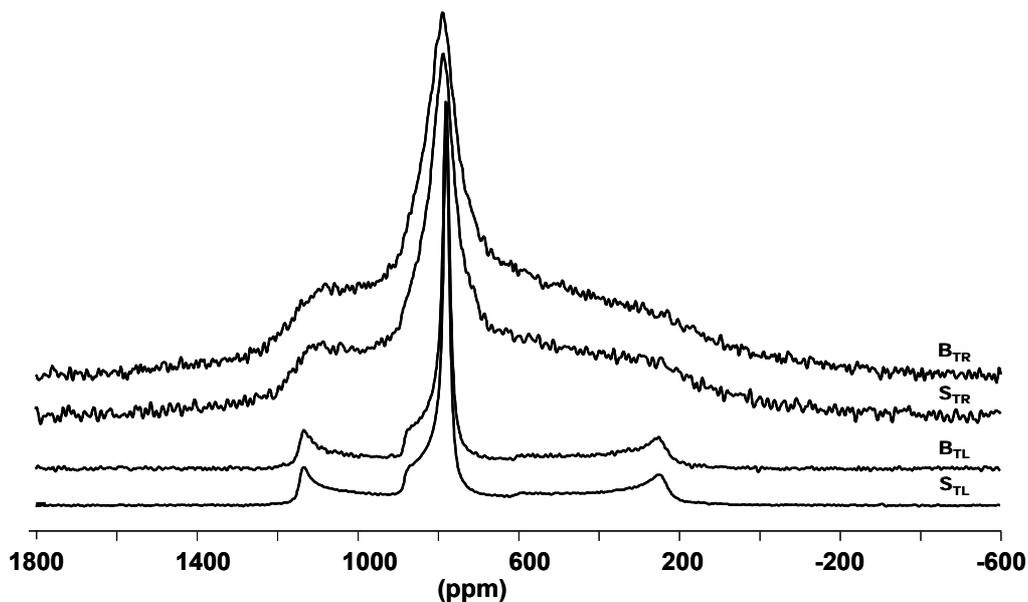


Figure 56 : Spectres ^{65}Cu d'échantillons stœchiométriques (S) et de type B (B) refroidis très rapidement (indice TR) et très lentement (indice TL)

Pour ces deux types de composition, une augmentation de la vitesse de refroidissement provoque une augmentation du désordre dans le plan cuivre-zinc, à l'origine d'une distribution de déplacements chimiques et de gradients de champs électriques (qui déforment les raies). Spectres normalisés. Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

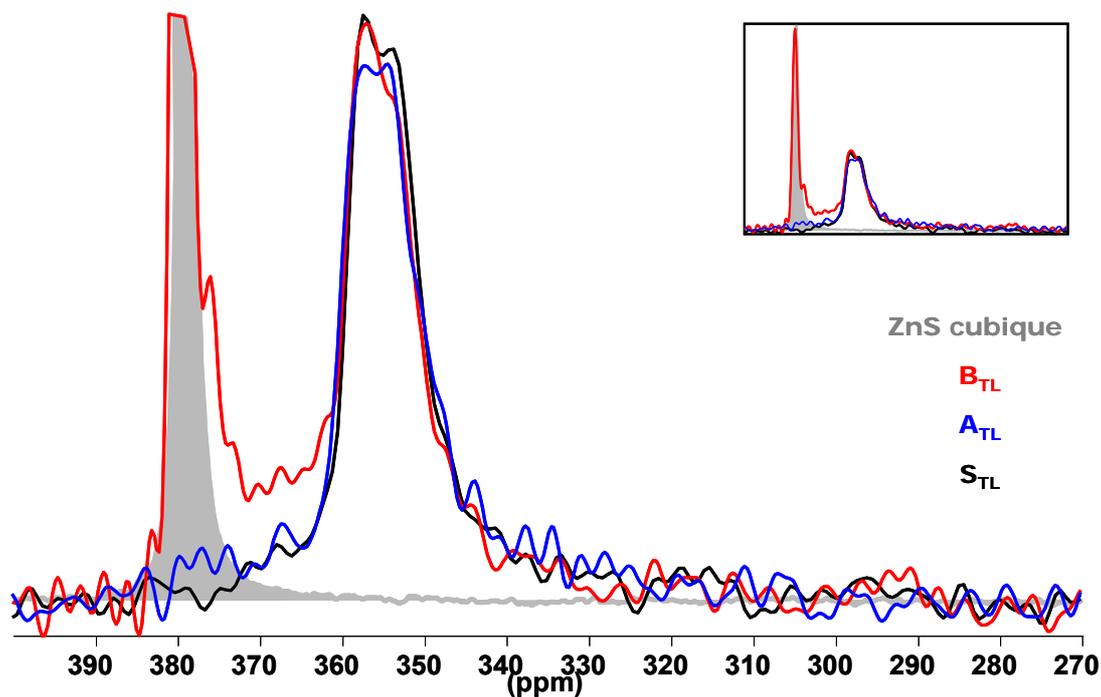


Figure 57 : Spectres MAS ^{67}Zn d'échantillons stœchiométrique (en noir) de type A (en bleu), B (en rouge) refroidis très lentement, et d'une référence de sulfure de zinc (en gris).

Le signal entre 360 et 377 ppm est présent uniquement sur le spectre de l'échantillon de type B, il en est donc la signature.

Spectres normalisés. Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

IV.1.2.d Echantillons de type A+B

Enfin, on a étudié des échantillons ayant des compositions correspondant à une combinaison des substitutions de type A et B. Etant donné que ceux-ci contiennent des lacunes, on retrouve sur le spectre de l'étain la raie caractéristique des atomes d'étain qui ont une lacune dans leur environnement (Figure 58). De la même manière on retrouve la signature spécifique de la substitution de type B sur les spectres ^{67}Zn (Figure 59). Cela indique que les mécanismes de type A et B sont les mêmes dans les composés d'un seul type (A ou B) ou les deux à la fois (composés A+B). Enfin, les signatures spécifiques des substitutions A et B sont observables à la fois sur les spectres d'échantillons refroidis très lentement et très rapidement (Figure 58 & Figure 59).

L'impact de la vitesse de refroidissement est détaillé partie IV.1.3.

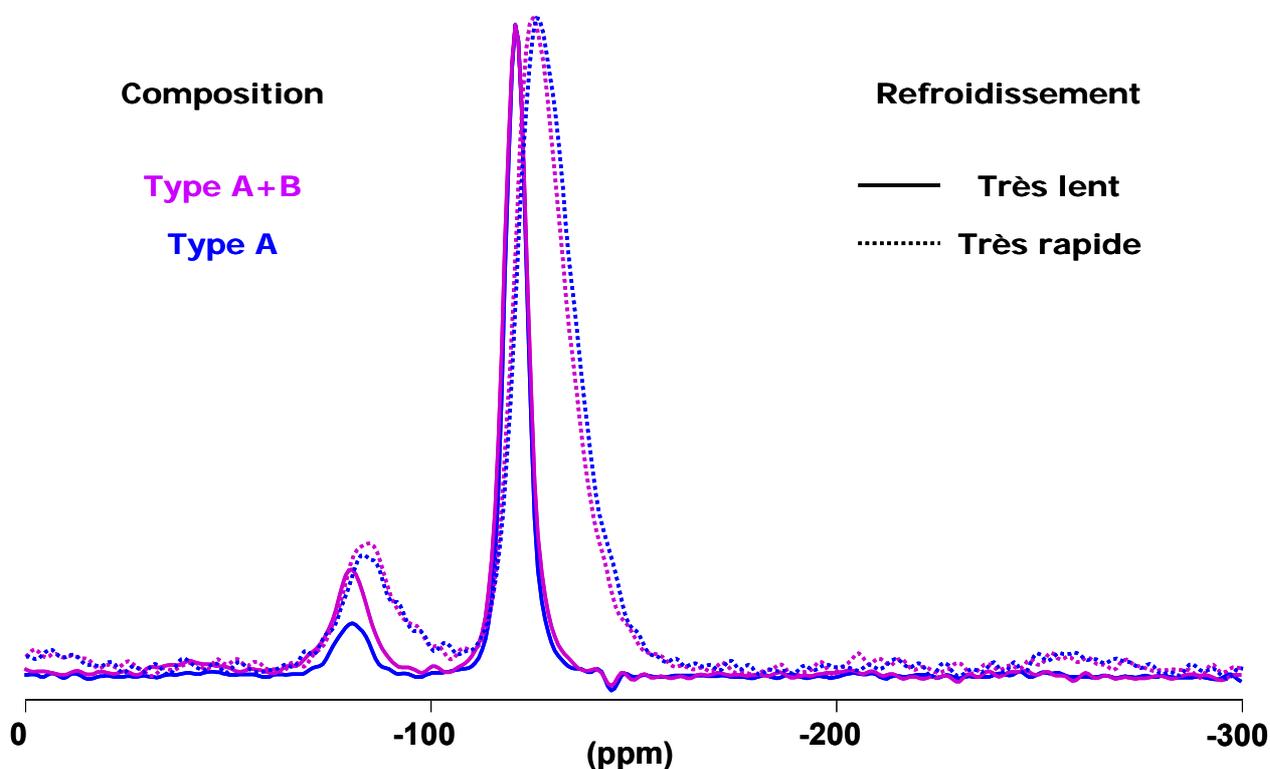


Figure 58 : Spectres MAS ^{119}Sn d'échantillons de type A+B (en violet) et de type A (en bleu) refroidis très lentement (traits pleins) et très rapidement (traits pointillés)

Les composés de type A+B ont une structure lacunaire, on retrouve donc le signal à -80 ppm quelque soit la vitesse de refroidissement.

Spectres normalisés. Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

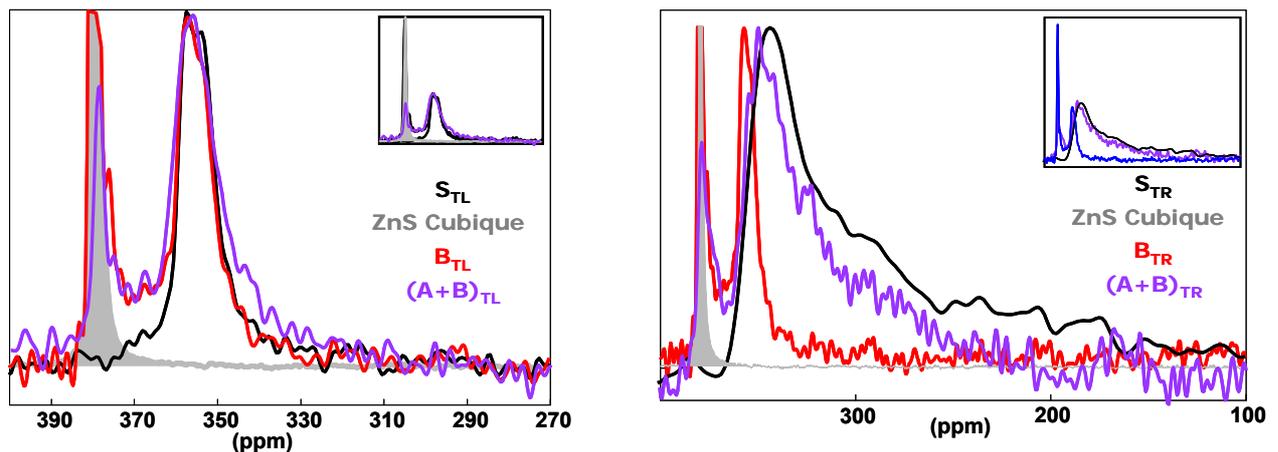


Figure 59 : Spectres MAS ^{67}Zn d'échantillons stœchiométriques (en noir), de type B (en rouge) et A+B (en violet) refroidis très lentement (à gauche) et très rapidement (à droite).

Le signal entre 360 et 377 ppm est le même quelque soit la vitesse de refroidissement, et que cette substitution se fasse seule, ou dans un matériau également de type A. Ce signal est donc caractéristique de la substitution de type B et celle-ci se produit de la même manière quelque soient la composition et la vitesse de refroidissement. Spectres normalisés. Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

Cette étude a donc mis en évidence qu'à partir des spectres RMN ^{119}Sn , ^{67}Zn et ^{65}Cu il est possible de déterminer sans ambiguïté le type de substitution d'un échantillon pauvre en cuivre et riche en zinc ainsi que d'évaluer le niveau de désordre dans le plan cuivre/zinc grâce aux éléments suivants :

- Le désordre dans le plan cuivre/zinc provoque une distribution de gradients de champs électriques sur les spectres ^{65}Cu et ^{67}Zn , et une distribution de déplacements chimiques sur les spectres ^{65}Cu et ^{119}Sn .
- La substitution de type B a une signature spécifique sur le spectre ^{67}Zn .
- La substitution de type A est à l'origine d'une raie supplémentaire sur le spectre ^{119}Sn , et l'intensité de cette raie permet une estimation du taux de lacunes.

La RMN s'avère donc être – à ce jour – la seule méthode capable de caractériser à la fois le désordre et le type de substitution sur un échantillon inconnu. De plus, la présence d'impuretés (hors impuretés paramagnétiques – voir partie suivante) ne perturbe pas cette caractérisation.

IV.1.2.e Impuretés

Un avantage de la technique de RMN du solide est qu'elle permet de détecter facilement de faibles quantités de certaines phases secondaires. Dans le cas de CZTS c'est particulièrement intéressant, puisque certaines phases, comme ZnS, sont difficiles à détecter par les techniques de caractérisation de CZTS les plus répandues (DRX et Raman). De plus, les analyses de

composition fournissent souvent une composition moyenne qui est source d'ambiguïtés (Voir paragraphe II.1.2).

Certaines impuretés peuvent toutefois poser problème : si un échantillon contient plus de quelques pourcents d'une phase paramagnétique, les interactions entre les noyaux des atomes et les électrons célibataires élargissent les raies jusqu'à les rendre inobservables.

Noyau par noyau, voici les impuretés que l'on peut détecter :

- ^{119}Sn : SnS ($\delta_{\text{iso}} = -299$ ppm), SnS_2 ($\delta_{\text{iso}} = -763$ ppm), Sn_2S_3 ($\delta_{\text{iso}} = -719$ ppm)⁸⁹
- ^{67}Zn : ZnS ($\delta_{\text{iso}} = 380$ ppm)⁹⁰

Notes concernant le cuivre : lorsque le cuivre est au degré d'oxydation (II), il est paramagnétique et donc indétectable par RMN haute résolution. Ainsi, parmi les sulfures de cuivre, seul Cu_2S est détectable. Les analyses DRX et les mesures de composition ont montré que les impuretés à base de cuivre et de soufre qui se forment correspondent à CuS et Cu_xS (avec $x = 1.7 / 1.8$), ces deux phases contiennent du cuivre (II), elles sont donc indétectables par RMN et perturbent l'ensemble du spectre. Il faut aussi noter que ZnS est très facilement détectable par RMN du zinc en raison de la très haute symétrie du site de zinc dans cette structure (raie très fine et donc rapport signal/bruit très grand par rapport à celui de CZTS – Figure 60), mais on a pu remarquer par analyse de composition que dans nos préparations, il se forme en réalité $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{S}$, avec x limité à quelques pourcents (variable d'un échantillon à l'autre, et difficile à déterminer précisément). Ainsi, dans les échantillons dont la présence de $(\text{Zn,Cu})\text{S}$ a été attestée par DRX et MEB, la raie correspondant à ZnS sur le spectre ^{67}Zn n'est pas toujours observable (ce sont probablement des échantillons dont la phase $(\text{Zn,Cu})\text{S}$ est plus riche en cuivre).

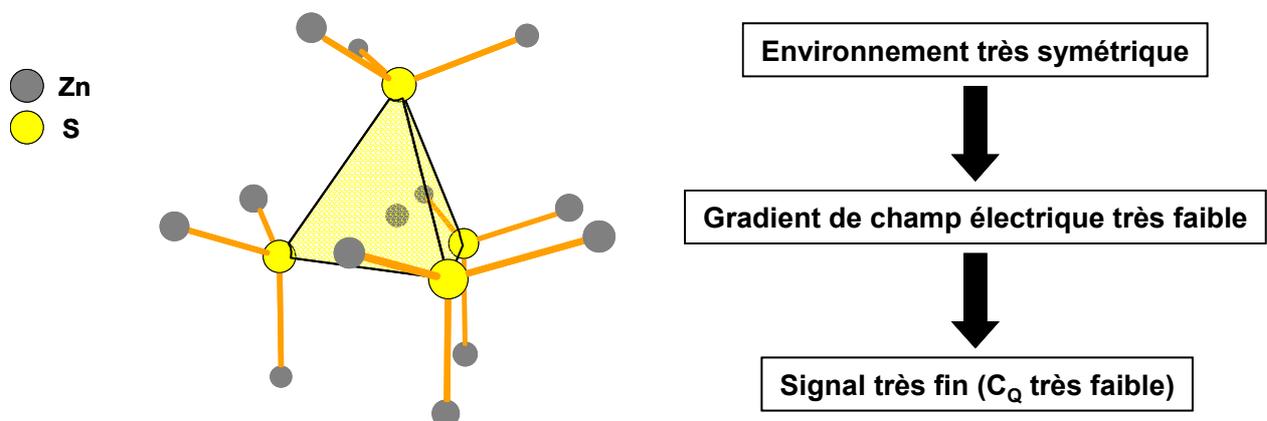


Figure 60 : Environnement du zinc dans ZnS cubique.

La possibilité d'obtenir l'impureté Cu_2SnS_3 est souvent indiquée dans la littérature. Toutefois, nous ne l'avons jamais détectée par aucune méthode que ce soit. On peut penser que les conditions de synthèse utilisées empêchent sa formation. Cependant, en vue de l'utilisation de la technique sur des échantillons préparés par d'autres voies, on peut anticiper la possibilité de détecter cette phase, ce qui est difficile par d'autres méthodes. Dans Cu_2SnS_3 , il n'y a pas d'élément paramagnétique, ce qui n'écarte pas que ce composé puisse être détectable. L'environnement des cations dans cette phase est notablement différent de celui qu'ils ont dans la structure CZTS. Cette raie sera donc sans doute située à un déplacement chimique différent, on s'attend donc à pouvoir détecter la présence de l'impureté CTS (par analogie, on a pu obtenir du CTSe, qui donne des raies très facilement distinguables de CZTSe sur les spectres ^{65}Cu comme ^{119}Sn – voir paragraphe V.3.1.b.2).

IV.1.2.f Kësterite / Stannite

La difficulté à différencier le cuivre du zinc par DRX a mené certains auteurs à proposer la structure stannite pour CZTS. Nous avons vu dans le chapitre III (Etude structurale par diffraction des rayons X) que différentes expériences ont permis de l'écarter, que ce soit pour les échantillons stœchiométriques, ou pauvres en cuivre et riche en zinc. Cependant, ces études ne portent que sur un nombre d'échantillons très limité, et parfois même sur un seul monocristal d'une seule préparation. La RMN peut être utilisée pour vérifier très simplement qu'un échantillon, dans son ensemble, présente bien une phase CZTS de structure kësterite et non stannite. En effet, dans la structure kësterite, il y a deux sites de cuivre, conduisant à deux raies sur le spectre RMN ^{65}Cu contre un seul site et donc une seule raie pour la structure stannite. De plus, des calculs DFT et hybrides (voir détails Annexe C) ont montré que les raies provenant de ces deux phases auraient des largeurs différentes, que ce soit sur les spectres ^{65}Cu ou ^{67}Zn : la largeur des raies est directement reliée aux valeurs de constantes quadripolaires C_Q présentées dans le Tableau 30. Ainsi, si on analysait un échantillon de structure stannite, on observerait une unique raie sur le spectre ^{65}Cu (contre deux pour la kësterite), de largeur notablement différente de celles des raies caractéristiques de la structure kësterite. Sur le spectre ^{67}Zn on attend aussi une seule raie, comme pour la phase kësterite, mais celle-ci devrait être beaucoup plus large. De plus, il est très probable que sur ces deux spectres, les raies n'aient pas tout à fait la même position que celles de la kësterite. La RMN du solide se révèle donc très efficace pour confirmer qu'un échantillon de CZTS conserve la structure kësterite plutôt que la structure stannite : une quantité supérieure à 10-20% induirait très probablement une signature observable. Au total, une vingtaine d'échantillons de

compositions et de vitesses de refroidissement différentes ont été étudiés par RMN. Bien qu'on ne puisse en écarter quelques traces, rien ne semble indiquer la présence de zinc sur le site $2a$ (caractéristique de la structure stannite), y compris pour des échantillons de type B et A+B, ce qui n'avait pas été montré avant.

Tableau 30 : Valeurs calculées et expérimentales de C_Q et η_Q , en MHz.

Seules les valeurs absolues sont accessibles expérimentalement. L'attribution des raies 1 et 2 aux sites $2a$ et $2c$ est faite sur la base des calculs avec le modèle kēsterite ordonnée – voir Tableau 29.

	Cuivre (C_Q / η_Q)		Zinc
	Raie 1 ($2a$)	Raie 2 ($2c$)	
Expérimental (valeurs absolues)	$6.5 \pm 0.1 / 0$	$1.5 \pm 0.1 / 0$	$\approx 1 / 0$
HSE_06_Kēsterite	$-6.6 / 0$	$1.8 / 0$	$-0.8 / 0$
HSE_06_Stannite	$5.7 / 0$		$1.9 / 0$

IV.1.3 Etude par RMN de l'organisation des défauts

Jusqu'ici, la RMN a permis de déterminer les types de défauts dans un composé CZTS. Une analyse approfondie des spectres permet d'étudier la structure locale de ce matériau, et en particulier les relations entre les défauts.

IV.1.3.a Structure locale et défauts de type A

La substitution de type A [$V_{Cu} + Zn_{Cu}$] induit l'apparition de lacunes de cuivre dans la structure, ce qui affecte les atomes d'étain à proximité et explique l'apparition d'une raie supplémentaire sur le spectre RMN de l'étain. La DRX sur monocristal a permis de déterminer que les lacunes de cuivre sont localisées exclusivement sur le site $2a$, dans le plan cuivre-étain. D'un autre côté, la DRX sur poudre en conditions anormales suggère fortement que l'excès de zinc en substitution de cuivre se fait sur le site $2c$, c'est-à-dire dans le plan cuivre-zinc. Ce qui donne : [$V_{Cu} (2a) + Zn_{Cu} (2c)$]. On ne peut pas discuter de la position des lacunes à partir des spectres RMN, mais on peut chercher à confirmer la position de l'excès de zinc : en effet, la largeur des raies observées sur le spectre RMN du zinc est proportionnelle à la constante quadripolaire C_Q . En se basant sur les angles déterminés à partir de la structure déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal, on peut considérer que les sites $2c$ et $2d$ correspondent à des environnements très proches, et donc donnant lieu à des raies RMN indifférenciables. Cette approximation est validée par l'observation de désordre même dans des échantillons refroidis lentement,^{44,67} en accord avec des considérations thermodynamiques.⁹¹ On peut donc considérer que, même dans les échantillons les plus

ordonnés, une part significative (plusieurs pourcents à quelques dizaines de pourcents) des sites $2c$ et $2d$ sont occupés respectivement par du zinc et du cuivre. Cela montre que la raie observée sur le spectre du zinc provient des atomes de zinc situés aussi bien sur le site $2c$ que sur le site $2d$. De la même manière, la raie étroite observée sur les spectres RMN du cuivre provient des atomes situés sur les sites $2c$ et $2d$. Autrement dit les sites $2c$ et $2d$ sont non différenciables du point de vue de la RMN.

Ainsi, si l'excès de zinc est en $2c$, on ne doit pas observer de raie supplémentaire sur le spectre ^{67}Zn . Au contraire, si cet excès est en $2a$, on doit observer une raie supplémentaire, nettement plus large (voir calculs de la structure stannite, et spectres RMN du cuivre), et d'intensité liée au taux de substitution.

Certains échantillons sont suffisamment sur-stœchiométriques en zinc (jusque 18% d'excès par rapport à la stœchiométrie) pour que l'on s'attende à observer l'apparition de cette raie supplémentaire si elle existe. Or, cela n'a jamais été le cas. La RMN du zinc permet donc de confirmer le résultat obtenu par DRX : l'excès de zinc reste dans le plan cuivre/zinc (sites $2c/2d$), et non sur le site $2a$.

On a montré (partie IV.1.2.b) que la présence de lacunes dues à la substitution de type A [$\text{V}_{\text{Cu}}(2a) + \text{Zn}_{\text{Cu}}(2c)$] induit l'apparition d'un pic supplémentaire sur les spectres RMN de l'étain. L'étude de l'intensité de cette raie supplémentaire permet de discuter la façon dont ces défauts sont répartis : dans le cas où les défauts seraient isolés, chaque lacune de cuivre en $2a$ doit affecter de la même manière 4 atomes d'étain (Figure 61). Par exemple, on dispose d'un échantillon (refroidi lentement) de composition mesurée $\text{Cu}_{1.82}\text{Zn}_{1.08}\text{SnS}_4$, ce qui suggère un taux de lacunes correspondant à 9 % d'un site cationique. Ces 9 % de lacunes impacteraient 36 % des atomes d'étain, situés sur le site $2b$. En conséquence, la raie à -80 ppm devrait représenter 36 % de l'intensité totale du spectre. Or on obtient expérimentalement $I(-80)/I(\text{total}) = 0.17$. Compte tenu des incertitudes sur la détermination du taux de lacunes par analyse EDX et de l'affinement du spectre RMN, cela correspond à $\approx 1.7 \pm 0.2$ atomes d'étain impactés par lacune. Ce rapport a pu être déterminé pour 7 échantillons, de composition avec des taux de lacunes allant de 5 à 11% d'un site, et des vitesses de refroidissement différentes (de très rapide à très lent) : tous les résultats sont compris entre 1.6 ± 0.2 et 2.4 ± 0.2 atomes d'étain affectés par lacune (avec une moyenne à $2.0(3)$). Cela apporte la preuve expérimentale aux prédictions faites par des calculs d'énergie de formation: les défauts de type A ne sont pas isolés.⁶¹

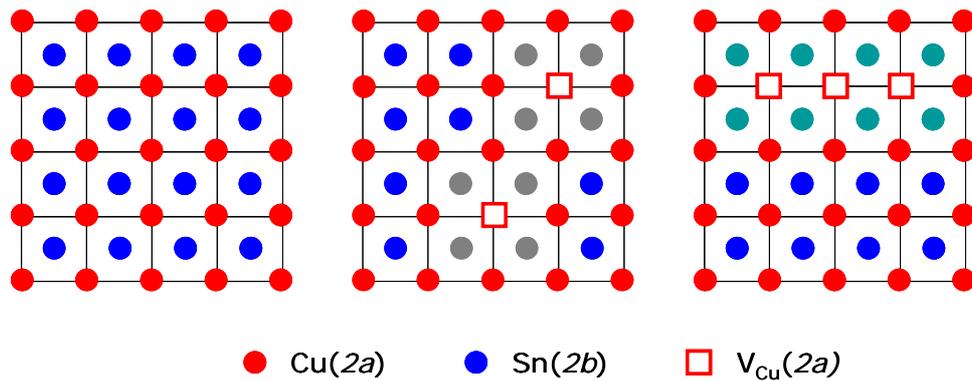


Figure 61 : Représentation du plan cationique $z = 0$, contenant les sites $2a$ et $2b$.

A gauche : configuration stœchiométrique, seulement $\text{Cu}(2a)$ et $\text{Sn}(2b)$, pas de lacunes

Au centre : lacunes réparties aléatoirement : pour chaque lacune, 4 atomes d'étain (en gris) sont impactés

A droite : lacunes ordonnées en ligne : 2 atomes d'étain (en vert) impactés par lacune (pour une ligne infinie)

De nombreux modèles d'agrégation de ces défauts (par paires, en lignes) correspondent à des rapports cations affectés/lacune plus faibles (voir Figure 61). Pour des lacunes organisées en ligne ce rapport tombe à 2 (et peut même tomber à 1 si les lacunes sont localisées en surface). Toutefois les expériences RMN réalisées ne permettent pas de déterminer quel modèle décrit l'arrangement de ces défauts.

IV.1.3.b Agrégation des défauts de type B

Une signature de la substitution de type B [$2\text{Zn}_{\text{Cu}} + \text{Zn}_{\text{Sn}}$] a été mise en évidence sur les spectres RMN du zinc. Elle se présente comme un signal large, dont la forme complexe indique qu'il ne s'agit pas d'un seul environnement dans les conditions d'analyse utilisées (qui donnerait une raie d'une forme caractéristique d'une interaction quadripolaire du second ordre en conditions MAS). Cette signature s'étale de 360 à 377 ppm environ (c'est-à-dire entre les raies correspondant aux phases ZnS cubique et CZTS stœchiométrique, situées à 335 et 379 ppm respectivement) (Figure 57). Cette position indique que l'environnement des atomes de zinc excédentaires tend vers celui du zinc dans ZnS . Concrètement : dans CZTS comme dans ZnS , le zinc est en site $[\text{ZnS}_4]_{\text{Td}}$, d'où des positions (déplacement chimique) proches des raies de CZTS et de ZnS sur le spectre du ^{67}Zn . Il faut aller chercher la différence dans les seconds voisins : dans la structure ZnS , le zinc a comme seconds voisins 12 atomes de zinc, alors que dans la structure kēsterite ordonnée, ses seconds voisins sont 8 atomes de cuivre et 4 atomes d'étain. D'un point de vue électrostatique, il est plus favorable d'envisager que les atomes de cuivre et d'étain remplacés par du zinc soient spatialement proches.⁶¹ Le moyen le plus simple serait d'envisager que lors de la substitution de type B les atomes de cuivre et de zinc autour d'un même atome de soufre sont ceux substitués par du zinc, c'est-à-dire : [$\text{Zn}_{\text{Cu}}(2a) + \text{Zn}_{\text{Cu}}(2c) + \text{Zn}_{\text{Sn}}(2b)$] (d'autres variantes ne modifient pas le fond de la

discussion). Cela donne donc des atomes de zinc avec des environnements variés, par exemple :

- Zn(2d) – à proximité de cette substitution : $[\text{ZnS}_4]_{\text{Td}} / 2^{\text{nd}}$ voisins : 6 Cu + 3 Sn + 3 Zn
- Zn(2a) et Zn(2c) : $[\text{ZnS}_4]_{\text{Td}} / 2^{\text{nd}}$ voisins : 3 Cu + 3 Sn + 6 Zn
- Zn(2b) : $[\text{ZnS}_4]_{\text{Td}} / 2^{\text{nd}}$ voisins : 6 Cu + 6 Zn

Cela correspond à des environnements enrichis en zinc par rapport à CZTS, et donc intermédiaires à ZnS et CZTS. De plus cela explique la forme du signal observé (ressemble à une somme de plusieurs contributions), et sa position (entre CZTS et ZnS). (Figure 62)

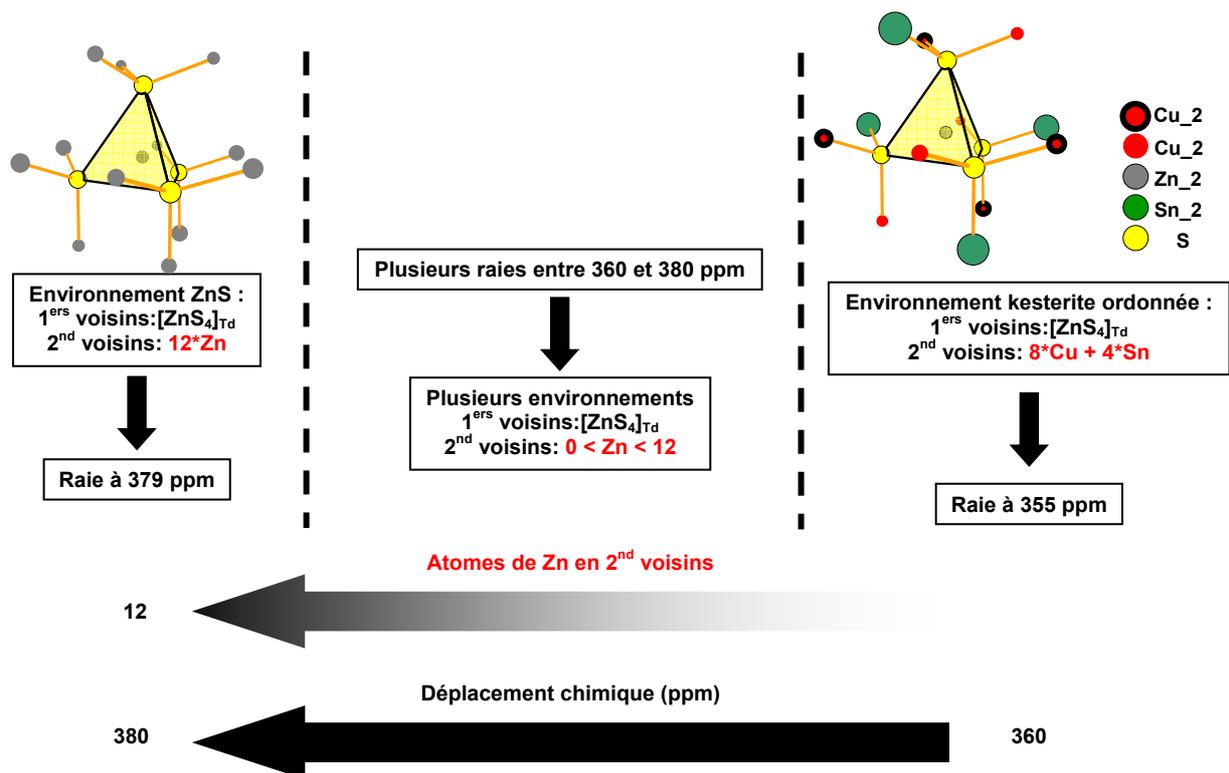


Figure 62 : Description schématique du lien entre environnement local et la position du signal caractéristique de la substitution B sur les spectres RMN du zinc.

On note que ce signal supplémentaire comporte une contribution assez intense très proche du signal de ZnS, ce qui correspond donc à un environnement très riche en zinc qu'on appellera « ZnS-like ». Un modèle avec un défaut de type B isolé ne permet pas d'expliquer cela. Par contre, une agrégation de quelques défauts mène à des zones très riches en zinc. Au centre de ces agrégats les atomes de zinc ont un environnement « ZnS-like », et donc un signal ^{67}Zn proche de celui du ZnS. D'autre part, les atomes de zinc situés à la limite de ces agrégats ont des environnements intermédiaires à CZTS et ZnS, tels que ceux décrits dans le cas d'un défaut isolé et qui expliquent la somme de signaux correspondant à des environnements plus proches de CZTS stœchiométrique.

Les calculs d'énergie de formation des défauts de type B agrégés et séparés ne sont pas disponibles dans la littérature. Cependant une agrégation peut sembler favorable : en effet, une zone très riche en zinc correspond –à une échelle locale- à une structure très proche de ZnS cubique, qui est un composé stable. De plus, les angles et longueurs de liaisons dans ZnS sont très proches de ceux dans CZTS ce qui suggère de faibles contraintes de réseau entre CZTS et un agrégat riche en zinc.

IV.1.3.c Interactions entre défauts

Trois complexes de défauts doivent être considérés dans les composés CZTS pauvres en cuivre et riches en zinc : les défauts de type A [$V_{Cu}(2a) + Zn_{Cu}(2c)$], de type B [$2Zn_{Cu} + Zn_{Sn}$] et le désordre dans le plan cuivre zinc [$Cu_{Zn}(2d) + Zn_{Cu}(2c)$]. Les défauts de type A ont tendance à s'organiser plutôt que de rester isolés les uns des autres, et il en va de même pour les défauts de type B. Le désordre dans le plan cuivre zinc affectant une part importante des cations (de quelques dizaines de pourcents au minimum, jusqu'à un désordre total), il est difficile d'envisager que les défauts [$Cu_{Zn} + Zn_{Cu}$] associés à ce désordre soient totalement isolés les uns des autres. De plus, un regroupement de ces défauts permet de réduire les contraintes électrostatiques sur les atomes de soufre. Ainsi, des calculs⁶¹ ont montré que l'énergie de formation de deux ou trois défauts de type désordre [$Cu_{Zn}(2d) + Zn_{Cu}(2c)$] et/ou de type A [$V_{Cu} + Zn_{Cu}$] spatialement proches est plus faible que l'énergie de formation des mêmes défauts isolés.

Au contraire, on a montré dans le paragraphe IV.1.2.d que les signatures RMN des substitutions A et B dans des échantillons de composition ayant un des deux types de défaut (A ou B) ou les deux à la fois (A+B) sont les mêmes, ces deux types de défauts semblent donc spatialement séparés. Cette observation est valable quelque soit le niveau de désordre dans le plan cuivre zinc.

On peut s'intéresser aux spectres RMN du zinc et de l'étain pour discuter des interactions entre le désordre dans le plan cuivre zinc et les défauts A et B : on a montré que l'augmentation de ce désordre est à l'origine d'une distribution de déplacements chimiques sur le spectre de l'étain, et d'une distribution de gradients de champ électrique sur le spectre du zinc. La largeur de ces distributions est donc un élément qui nous permet de discuter qualitativement du niveau de désordre. En particulier, on peut s'intéresser à la largeur et la position de la raie principale des spectres de l'étain : il a été établi dans le paragraphe IV.1.2.b que les atomes d'étain ayant un environnement correspondant à la structure kēsterite ordonnée donnent un signal à -122 ppm. Les défauts de type désordre ou B induisent des variations

dans l'environnement des atomes d'étain, qui donnent un signal à un déplacement chimique plus négatif.

On observe sur les spectres d'échantillons refroidis lentement (de façon à minimiser le désordre dans le plan cuivre zinc) que seuls des échantillons de type A ou A+B ont une raie principale qui ne contient qu'une composante (Figure 63) : la proportion d'atomes d'étain affectés par des défauts autres que de type A y est donc particulièrement faible (en particulier plus faible que pour les composés stœchiométriques). Au contraire, les spectres ^{119}Sn d'échantillons stœchiométriques et de type B refroidis lentement (Figure 63) ne peuvent être affinés en utilisant une seule composante. Puisque dans un échantillon stœchiométrique les différences d'environnement ne peuvent venir que d'un défaut qui n'affecte pas la composition, cela confirme que le niveau de désordre n'est pas négligeable dans la structure de ces échantillons. Pour l'échantillon de type B la largeur de la distribution de déplacements chimiques est légèrement supérieure à celle de l'échantillon stœchiométrique (Figure 64) : la largeur de la raie est donc due à une combinaison des effets du désordre et de la substitution de type B, le premier ayant l'effet le plus important.

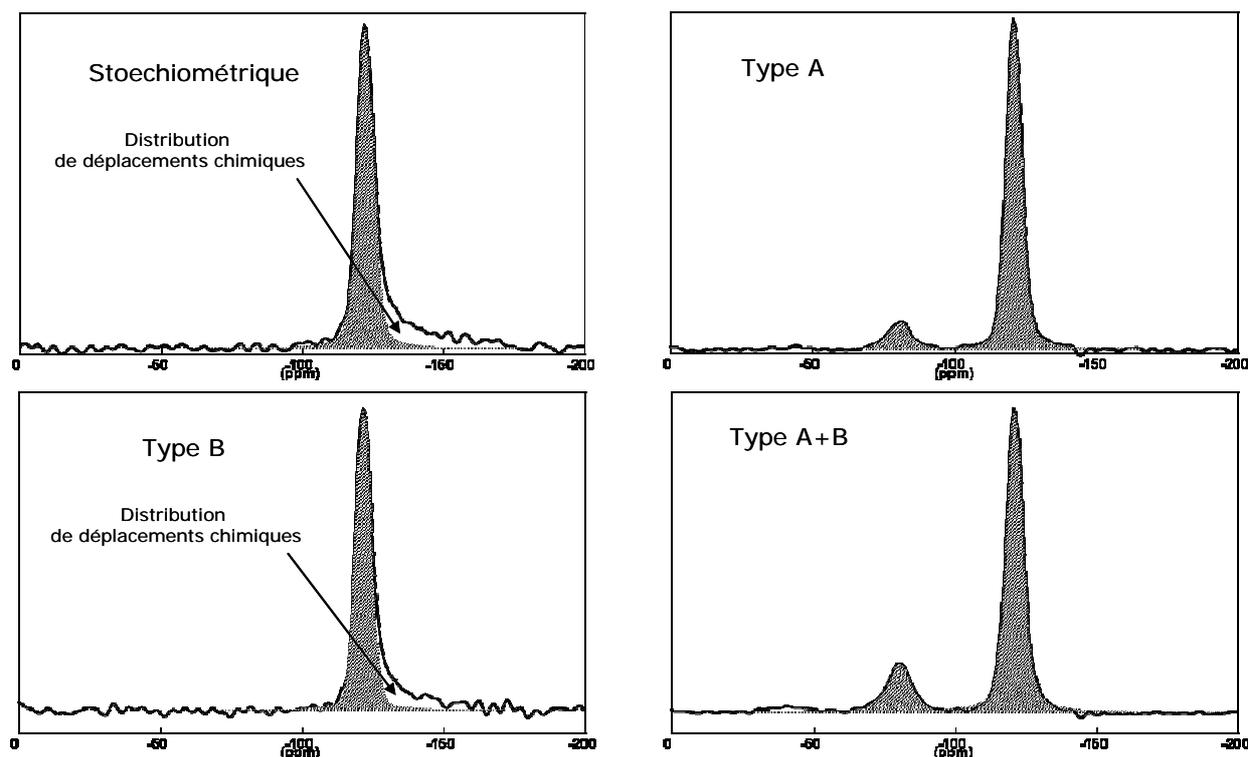


Figure 63 : Comparaison des distributions de déplacements chimiques sur les spectres MAS ^{119}Sn d'échantillons refroidis très lentement. Spectres normalisés. Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

Chaque spectre (ligne noire) est décomposé en utilisant une seule composante pour chaque raie (aire grise). Pour les échantillons de type A et A+B cette raie suffit à affiner correctement le spectre : on n'observe pas de distribution de déplacements chimiques. Au contraire les échantillons stœchiométrique et de type B ne sont pas correctement affinés avec une seule composante, ce qui met en évidence la présence d'une distribution de déplacements chimiques due au désordre dans le plan cuivre/zinc.

On peut faire, plus clairement encore, cette observation sur les échantillons refroidis rapidement (afin de maximiser le désordre dans le plan cuivre zinc) : d'après la DRX sur monocristal en conditions anormales, l'échantillon stœchiométrique est de structure kēsterite désordonnée (groupe d'espace $I-42m$, ce qui correspond à une distribution totalement aléatoire des atomes dans le plan cuivre zinc). Or les spectres ^{119}Sn des échantillons de type A et A+B ne présentent pas de distribution de déplacements chimiques, et l'intensité de la raie est maximale à une valeur de déplacement chimique légèrement moins négative que les échantillons stœchiométriques refroidis dans les mêmes conditions, alors que le désordre crée une distribution de déplacements chimiques à des valeurs plus négatives (vers la droite) (Figure 64). Cela indique très clairement que la présence de défauts de type A limite le désordre dans le plan cuivre/zinc (autrement dit : favorise la présence de zinc en $2d$ et de cuivre en $2c$). Cette limitation du désordre pour des composés de type A et A+B est un résultat important pour l'application photovoltaïque, qui sera détaillé dans la partie VI.2.1. Au contraire l'échantillon de type B présente une distribution de déplacements chimiques encore plus large que l'échantillon stœchiométrique, avec un maximum d'intensité encore plus décalé vers la droite : puisque cela ne peut être dû seulement au désordre dans le plan cuivre-zinc (puisque'il était déjà maximal pour l'échantillon stœchiométrique), il s'agit d'une combinaison du désordre cuivre/zinc et des fluctuations locales de compositions dues à la substitution B.

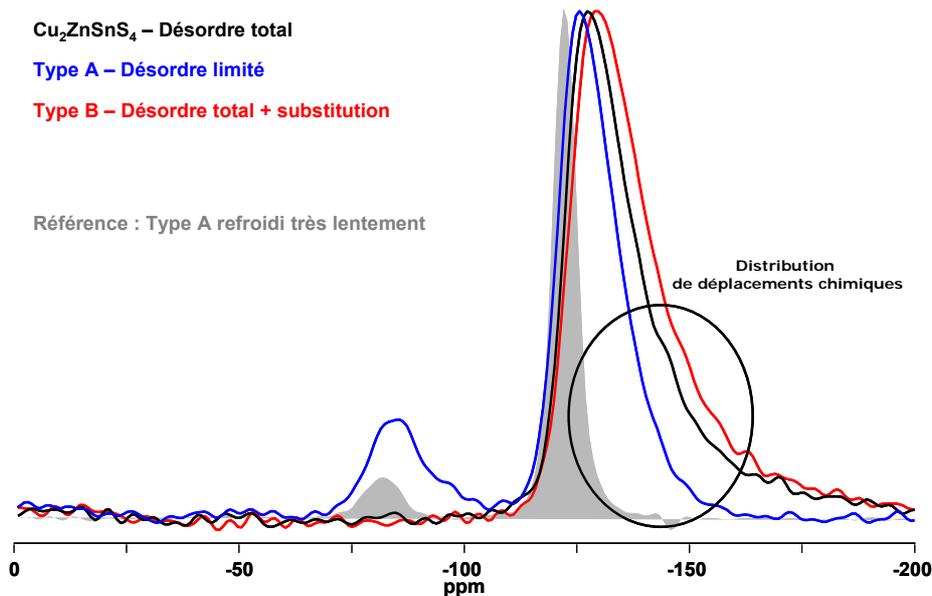


Figure 64 : Comparaison des distributions de déplacement chimique sur les spectres MAS ^{119}Sn d'échantillons refroidis très rapidement. Spectres normalisés. Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

Un échantillon de type A refroidi lentement est utilisé comme référence (en gris) car il ne présente pas de distribution de déplacement chimique.

En noir : échantillon stœchiométrique de structure kèsterite désordonnée (voir texte)

En bleu : échantillon de type A, distribution de déplacements chimiques moins importante malgré l'écart à la stœchiométrie. Ce phénomène est donc attribué à une limitation du désordre.

En rouge : échantillon de type B, distribution de déplacements chimiques plus importante, due à une combinaison d'un désordre important et de la substitution.

En résumé : il ne semble pas y avoir d'interaction entre les défauts de type B et les autres (type A ou désordre dans le plan cuivre/zinc), alors que la présence de défauts de type A limite le désordre dans le plan cuivre/zinc, quelque soit la composition (qu'il y ait aussi des défauts de type B ou pas) et la vitesse de refroidissement.

Cette propriété est probablement une des raisons pour lesquelles on observe que les cellules solaires à base de CZTS donnent de meilleurs rendements quand la composition de l'absorbeur est pauvre en cuivre et riche en zinc. En effet, d'après le diagramme de phase établi dans la partie II.4, seule une composition de type A ou A+B permet des écarts à la stœchiométrie compatibles avec les rapports Cu/Zn et (Cu+Zn)/Sn rapportés pour des cellules solaires efficaces (voir Figure 15).

D'autre part on sait que le désordre dans le plan cuivre-zinc induit des fluctuations de potentiel à l'origine d'une perte importante de la tension de circuit ouvert (V_{OC}). Cette perte est rapportée comme étant une des principales raisons de la limitation des performances des cellules solaires à base de CZTS.

La présence de défauts de type A étant un moyen de limiter le désordre (et donc cette perte de rendement), cela peut expliquer (en partie) pourquoi les déviations de composition de type pauvre en cuivre et riche en zinc améliorent nettement les performances des cellules solaires.

IV.2 Spectroscopie RAMAN

Dans le but d'établir des corrélations structure-propriétés dans les composés CZTS, il est nécessaire d'être capable de caractériser la structure d'un échantillon déposé en couches minces. Une technique telle que la diffraction des rayons X est utilisable, mais ne permet pas d'étudier la structure de façon détaillée, notamment car le cuivre (I) et le zinc(II) sont isoélectroniques. Quant à la DRX sur monocristal elle n'est pas envisageable (le dépôt en couche mince ne produit pas de monocristaux). Comme discuté dans le paragraphe II.1.2, les analyses de compositions sur couches minces ne sont pas assez précises pour déterminer si un échantillon pauvre en cuivre et riche en zinc est de type A ou de type B. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la RMN du solide peut être utilisée pour déterminer le type de composition d'un échantillon, qui pourrait être une couche mince grattée. Toutefois, c'est une méthode peu répandue, qui requiert des échantillons de structure et de composition homogènes. Or en l'état actuel des choses, les échantillons de CZTS préparés en couches minces rencontrent encore des problèmes d'homogénéité et de reproductibilité. On peut tout de même s'attendre à ce que dans les années à venir ces problèmes soient résolus et que l'on puisse donc utiliser la RMN pour caractériser et étudier des échantillons préparés en couches minces, des expériences sont d'ailleurs prévues suite à cette thèse. Cependant, les temps d'analyse sont longs (plusieurs jours) ce qui limite le nombre d'échantillons analysables.

Pour toutes ces raisons le développement d'une technique de caractérisation répandue, facile à mettre en œuvre, rapide, et compatible avec des échantillons préparés en couches minces présente un intérêt majeur.

IV.2.1 Introduction : Que peut-on apprendre par RAMAN d'un échantillon inconnu ?

La spectroscopie Raman est largement utilisée comme complément à la DRX pour caractériser les composés CZTS, qu'ils soient sous forme de poudre, ou déposés en couches minces. Cette technique permet notamment la recherche d'impuretés,⁹²⁻⁹⁴ y compris en petites quantités : on peut notamment utiliser une excitation de 325 nm pour rechercher de très faibles traces de ZnS.⁹⁵

Des études théoriques ont montré qu'un échantillon stœchiométrique de CZTS de structure kèsterite ordonnée (groupe d'espace *I-4*) possède 27 modes Raman optiquement actifs.⁹⁶⁻⁹⁸

De nombreuses études expérimentales ont été menées dans le but d'identifier tous les pics correspondant à ces modes Raman.⁹⁹⁻¹⁰¹ La plus complète à ce jour a ainsi permis d'identifier 18 pics et d'en attribuer la symétrie (voir Tableau 31).¹⁰²

Tableau 31 : Position et symétrie des principaux pics Raman de CZTS d'après Dimitrievska et al.¹⁰²

	*En gras, pic le plus intense										
Position pic (cm ⁻¹)	67.8	81.5	96.9	139.8	150.7	164.1	255.1	262.7	271.1	287.1	302.1
Symétrie	E	B	E/B	E	E	B	B/E	B	E	A	A
	315.9	331.9	337.5*	347.3	353.3	366.6	374.4				
	E	B	A	E	B	E	B				

De plus, certaines études établissent un lien entre l'intensité de certaines raies et la composition ou la structure (désordre cuivre/zinc) du matériau.^{68,103}

Trois complexes de défauts ont été identifiés dans les composés stœchiométriques et dans ceux pauvres en cuivre/riche en zinc lors des chapitres précédents :

- Le désordre Cu/Zn dans le plan $2c2d$, associé aux défauts $[Cu_{Zn}(2d) + Zn_{Cu}(2c)]$
- La substitution de type A : $[V_{Cu}(2a) + Zn_{Cu}(2c)]$
- La substitution de type B : $[Zn_{Sn} + 2Zn_{Cu}]$

Nous avons cherché à utiliser la spectroscopie Raman pour caractériser ces trois défauts dans CZTS. Ainsi, 8 échantillons préalablement caractérisés par RMN et correspondant aux différentes compositions et niveau de désordre possibles ont été sélectionnés. La notation X_Y est utilisée : X correspond au type de composition (S = Stœchiométrique, A = Type A, B = Type B, (A+B) = Type A + Type B), et le Y en indice correspond à la vitesse de refroidissement, qui indique le niveau de désordre (TL = refroidissement très lent, conduisant à un désordre faible dans le plan cuivre zinc / TR = refroidissement très rapide, par trempe dans l'eau glacée, impliquant un désordre élevé dans le plan cuivre/zinc). Par exemple, la notation A_{TR} désigne un échantillon de type A refroidi très rapidement. Le but principal est de trouver des différences entre ces composés, afin de mettre en place une méthodologie permettant de caractériser un échantillon inconnu. La longueur d'onde du LASER utilisé pouvant faire fortement varier l'intensité des pics,^{91,94,102} deux longueurs d'onde d'excitation ont été utilisées : 514 et 785 nm. Les détails expérimentaux sont disponibles en annexe D.

IV.2.2 Conditions habituelles (514 nm)

IV.2.2.a Observations - Discussion

De nombreuses études présentent des résultats d'analyse par spectroscopie Raman utilisant une excitation dans le vert (514 ou 532 nm) d'échantillons préparés en couches minces ou par voie solide. Certaines essayent d'établir une corrélation entre la structure (composition, désordre) des matériaux et les spectres obtenus. Ainsi, il est notamment proposé dans une étude de Caballero et al¹⁰³ que le désordre structural, dû à des écarts à la stœchiométrie ou au désordre cuivre/zinc, augmente la largeur des pics et est à l'origine d'un pic caractéristique vers 332 cm^{-1} . Toutefois, aucune étude systématique d'échantillons dont la structure et la composition sont bien connues n'est disponible.

Le premier objectif est de vérifier l'hypothèse selon laquelle le pic à 332 cm^{-1} serait caractéristique de la structure k sterite d sordonn e, et le pic à 338 cm^{-1} de la structure k sterite ordonn e. Pour cela, on dispose de 4 échantillons stœchiométriques comportant des niveaux de désordre différents dans le plan cuivre-zinc (voir partie IV.1.2.a). En particulier l'échantillon TL est très faiblement désordonné, alors que l'échantillon TR est de structure k sterite d sordonn e. Ce dernier échantillon est celui dont un monocristal a été extrait pour l'étude par DRX sur monocristal en conditions anormales ayant révélé un désordre total dans le plan cuivre/zinc (voir paragraphe III.3.2.a).

La Figure 65 présente les spectres Raman de l'échantillon le plus ordonné (TL) et de celui totalement désordonné (TR), enregistrés avec une excitation de 514 nm : on observe un élargissement systématique des pics (voir Tableau 32 et Figure 65), et une modification des rapports d'intensité (en particulier les pics   300 , 312 , et 375 cm^{-1} ne sont visibles que sur les spectres d'échantillons fortement désordonnés). Toutefois, le pic à 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 d sordonn e puisque son intensité ne varie pas significativement entre un échantillon que l'on sait peu désordonné et un autre qui l'est totalement. Au travers de l'intensité des pics   300 , 312 et 375 cm^{-1} et de la largeur des pics, nous disposons toutefois d'indicateurs du niveau de désordre cuivre/zinc.

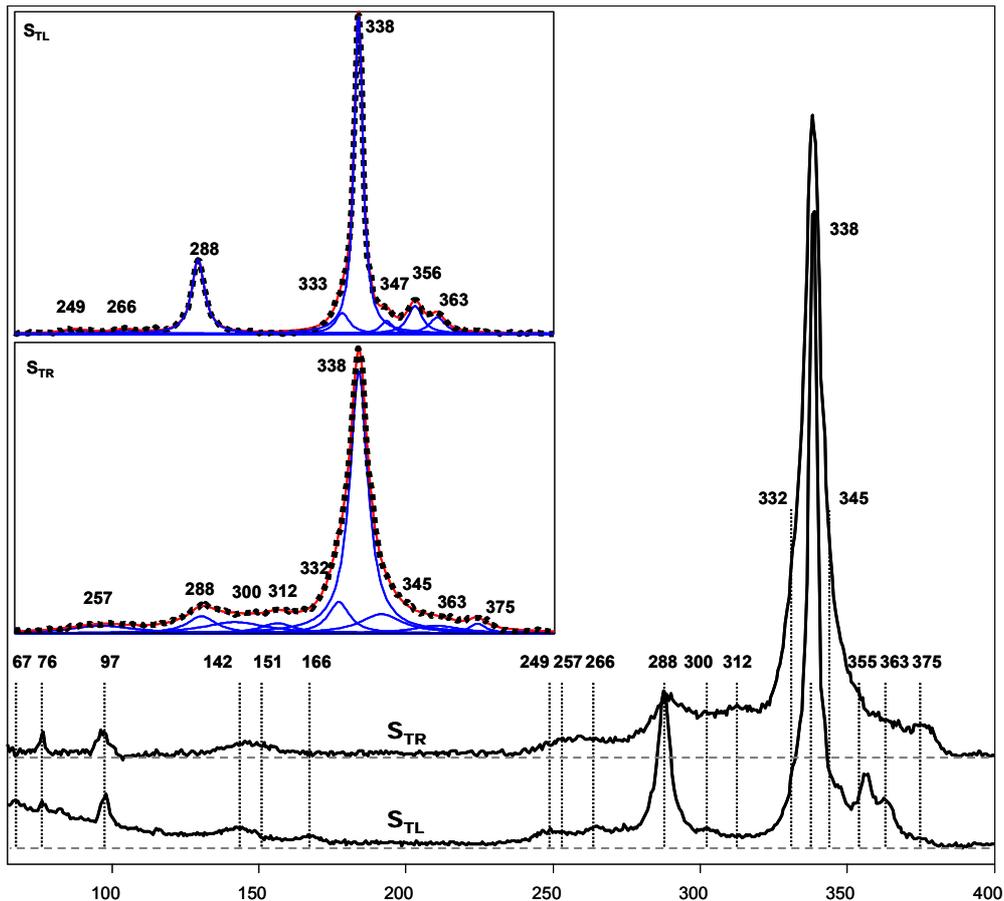


Figure 65 : Spectres Raman enregistrés avec une longueur d'onde de 514 nm d'échantillons stoechiométriques très faiblement (S_{TL}) et totalement (S_{TR}) désordonnés.

Les encarts présentent les affinements de ces spectres avec le programme OPUS : les données expérimentales sont les points noirs, les pics affinés en trait plein bleu et leur somme en trait plein rouge.

Les conditions d'enregistrement sont en annexe D.

Ensuite, des échantillons refroidis dans les mêmes conditions (et donc ayant un niveau de désordre cuivre/zinc proche) mais de compositions différentes ont été étudiés, afin de chercher un facteur caractéristique des substitutions de type A et B. Ni les intensités, ni les largeurs ni les positions des pics ne permettent une telle caractérisation (voir Figure 66 et Figure 67).

Le côté positif de cela est que l'on peut donc évaluer le désordre d'un échantillon même sans connaître précisément sa composition, au travers des caractéristiques suivantes :

- Les raies à 300, 312 et 375 cm^{-1} ont une intensité suffisante pour être observées seulement pour des échantillons très désordonnés.
- Les raies s'élargissent avec le désordre. En particulier l'évolution des largeurs des deux raies les plus intenses (à 287 et 338 cm^{-1}) est présentée dans le Tableau 32.

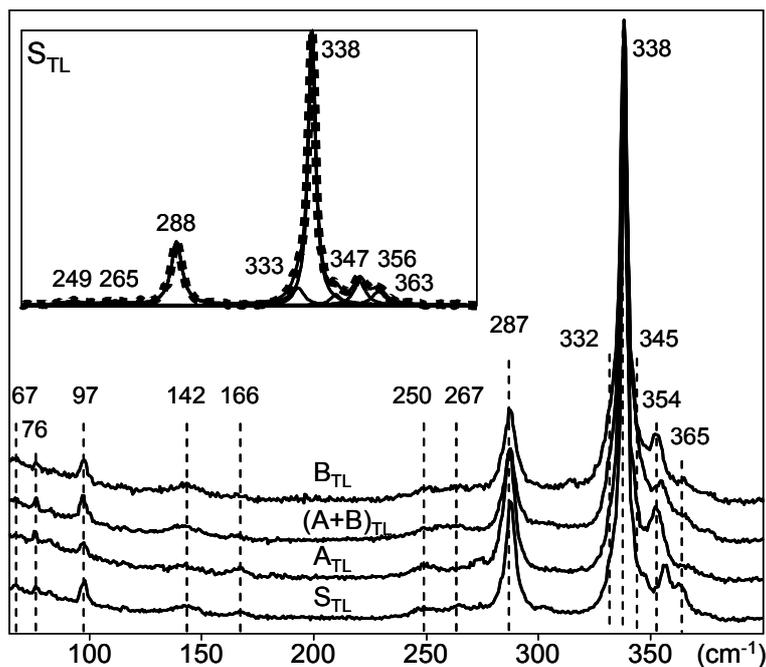


Figure 66 : Spectres Raman à 514 nm d'échantillons très ordonnés (refroidis très lentement) de compositions stœchiométrique (S), de type A, B et (A+B).

L'encart présente l'affinement du spectre S_{TL} avec le programme OPUS : les données expérimentales sont les points, les pics affinés leur somme en trait plein.
Les conditions d'enregistrement sont en annexe D.

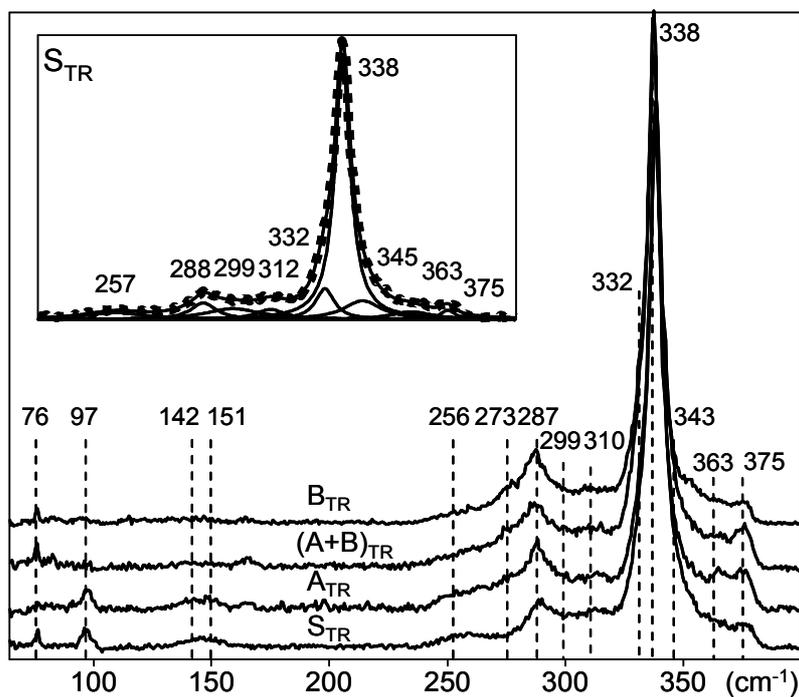


Figure 67 : Spectres Raman à 514 nm d'échantillons très désordonnés (refroidis très rapidement) de compositions stœchiométrique (S), de type A, B et (A+B).

L'encart présente l'affinement du spectre S_{TR} avec le programme OPUS : les données expérimentales sont les points, les pics affinés leur somme en trait plein.
Les conditions d'enregistrement sont en annexe D.

Tableau 32 : Evolution de la largeur des pics avec le désordre dans le plan cuivre-zinc.

4 spectres ont été enregistrés sur chacun des échantillons, soit 16 spectres au total par type de refroidissement.

Aucun impact de la composition n'a été observé.

Les valeurs sont les "moyenne –minimum –maximum" de ces 16 spectres pour chaque vitesse de refroidissement

		Largeur à mi-hauteur (cm ⁻¹)					
		Moy		Min		Max	
Refroidissement		TL	TR	TL	TR	TL	TR
Position (cm ⁻¹)	287	5.4	12.3	4.9	5.9	10.4	18.2
	332	4.1	7.4	3.0	5.6	5.8	7.5
	338	4.1	6.0	3.2	5.0	5.2	7.1

IV.2.2.b Application : Etude par Raman à 514 nm de la transition structurale k esterite ordonnée vers k esterite désordonnée sous faisceau LASER

Il est rapport e dans la littérature qu'une transition de la phase k esterite ordonnée vers k esterite désordonnée se produit sous faisceau LASER, lorsque celui-ci atteint une puissance importante.¹⁰⁴ On a pu suivre ce phénomène par spectroscopie Raman avec une excitation à 514 nm : des spectres sont enregistr es sur un même point, en utilisant une puissance LASER croissante. La Figure 68 présente les spectres enregistr es à partir d'un échantillon stoechiométrique refroidi très lentement (donc avec peu de désordre dans le plan cuivre/zinc) avec des puissances LASER de 0.4 à 9 mW (on estime que l'échantillon reçoit un quart de cette puissance, sur une surface d'environ 1  m²) : on observe un élargissement et un décalage des pics vers la gauche lorsque la puissance du LASER augmente. Les pics   300, 312 et 375 cm⁻¹ deviennent également visibles alors que leur intensité était nulle en utilisant la puissance la plus basse. Deux phénomènes peuvent modifier ainsi les spectres Raman : une modification de la structure du matériel, et des effets thermiques : l'irradiation peut provoquer une élevation notable de la température du matériel, or le spectre Raman d'un échantillon est dépendant de la température. Afin de s'affranchir des effets thermiques, après l'enregistrement du spectre à 9 mW le faisceau est coup e quelques minutes puis un nouveau spectre est enregistr e en utilisant une puissance très faible (0.6 mW). On remarque ainsi que le décalage des pics disparaît à faible puissance, et que l'élargissement est moins important. Une fois ces effets supprim es, il subsiste un élargissement général des raies et une augmentation de l'intensité des raies   300, 312 et 375 cm⁻¹, qui sont caractéristiques d'une augmentation du désordre dans le plan cuivre/zinc.

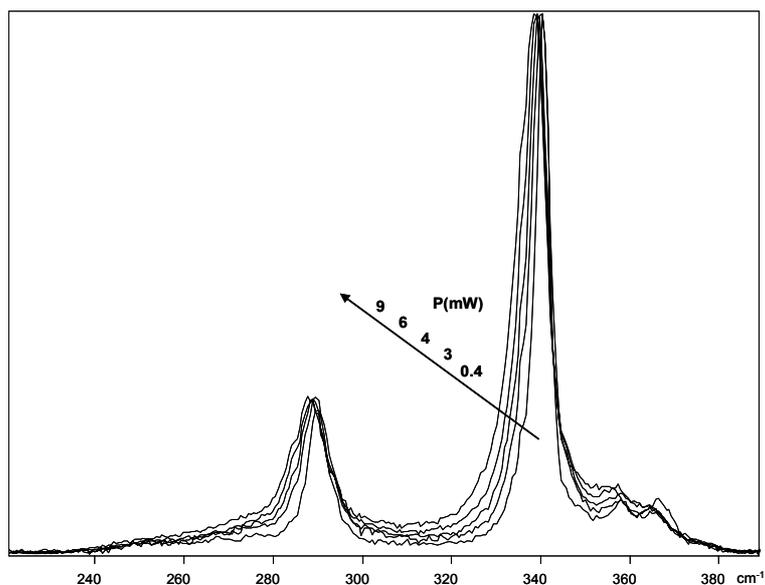


Figure 68 : Spectres Raman 514 nm d'un échantillon stœchiométrique initialement très ordonné (refroidi très lentement) enregistrés avec des puissances de 0.4 à 9 mW.

Des puissances encore plus élevées ont été utilisées (20 puis 40 mW, Figure 69), renforçant ces effets. De plus, l'intensité du pic à 375 cm^{-1} augmente également notablement (NB : Avec l'excitation à 40 mW, le pic principal est décalé vers 332 cm^{-1} au lieu de 338 à température ambiante, il faut envisager un décalage similaire pour le pic à 375 cm^{-1} , qui se retrouve donc autour de 369 cm^{-1} à cette puissance). Après l'irradiation à 40 mW, le spectre enregistré à basse puissance (après refroidissement) est identique à ceux obtenus à partir du composé totalement désordonné (Figure 70): une intense irradiation LASER provoque donc bien une transition de phase kēsterite ordonnée vers désordonnée.

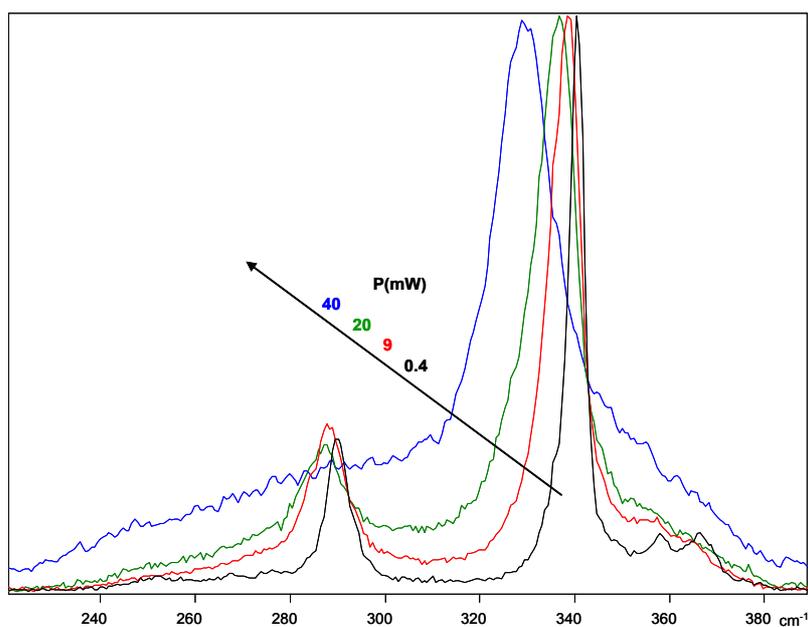


Figure 69 : Spectres Raman 514 nm d'un échantillon stœchiométrique initialement très ordonné (refroidi très lentement) avec des puissances de 0.4 à 40 mW.

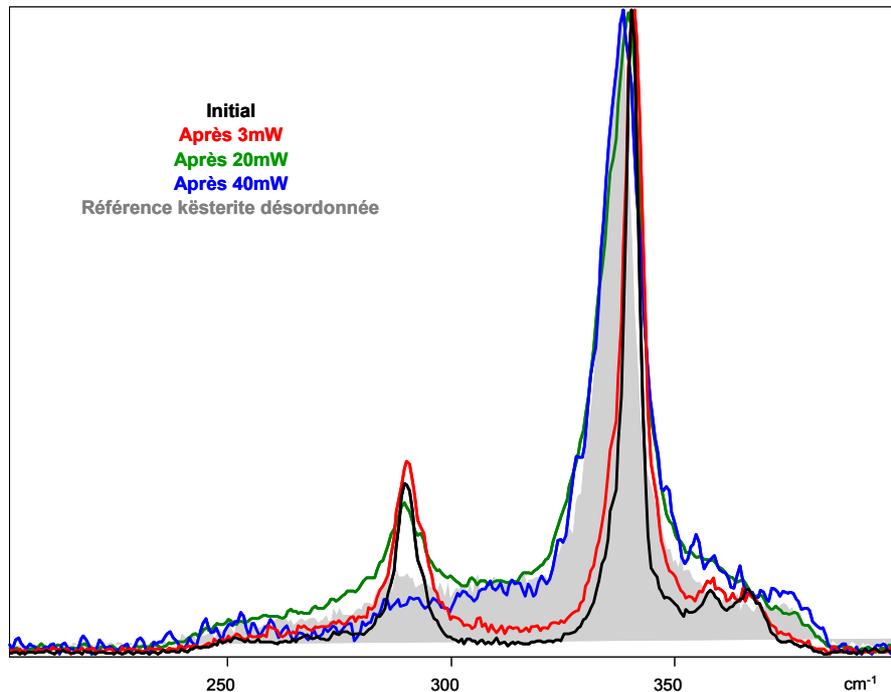


Figure 70 : Spectres Raman 514 nm d'un échantillon stœchiométrique initialement très ordonné (refroidi très lentement) enregistrés à basse puissance après irradiation avec différentes puissances.

L'aire grise est le spectre de la référence stœchiométrique totalement désordonnée. On observe qu'après irradiation par une forte puissance, les spectres deviennent similaires à cette référence.

Enfin, le même protocole a été utilisé avec un échantillon de même composition (stœchiométrique) mais de structure totalement désordonnée : on retrouve un élargissement et un décalage des pics pour des puissances supérieures à 5 mW, mais ces effets disparaissent en enregistrant à nouveau les spectres avec des puissances plus faibles. Cette observation est en accord avec l'explication donnée relative à la modification du spectre Raman après irradiation LASER : dans le cas d'un échantillon de structure totalement désordonnée, le désordre ne peut augmenter, on observe donc seulement les effets de l'échauffement du matériau (décalage et élargissement des pics), qui est un phénomène réversible.

L'origine de la transition structurale de CZTS sous intense irradiation LASER n'est pas claire : on peut envisager deux phénomènes :

- La température critique de changement de phase a été déterminée comme étant proche de 260 ± 10 °C (voir IV.2.3.b). Or une étude par spectroscopie Raman a montré que sous une irradiation LASER suffisante pour provoquer cette transition de phase, la température de CZTS s'élève à 220 ± 20 °C.¹⁰⁴ Si cette valeur ou son erreur a été légèrement sous-estimée, elle serait compatible avec une origine thermique de la transition de phase.

- Il a été également proposé dans la littérature un mécanisme photo-induit au cours duquel le cuivre (I) serait ionisé en cuivre (II) par les photons LASER, favorisant la formation de défauts $[Cu_{Zn}]$.¹⁰⁴ Cette explication n'est pas très convaincante car la formation de Cu(II) comme espèce intermédiaire semble peu plausible.

IV.2.3 Conditions résonantes (785 nm)

IV.2.3.a Observations - Discussions

Le fait d'utiliser comme excitation un LASER de longueur d'onde 785 nm correspond à des conditions résonantes puisque le gap de CZTS est reporté comme étant de l'ordre de 1.5 eV ce qui est proche de l'énergie d'excitation à 785 nm (1.58 eV).^{91,102}

Une étude similaire sur des composés $CuIn(S,Se)$ a montré que les pics affectés par ce phénomène de résonance ont une intensité de la forme $1/(A^2+B^2)$,¹⁰⁵ $A = E_a - \hbar\omega$, où E_a est l'énergie de l'état résonnant (que l'on peut en première approximation assimiler au gap du matériau), $\hbar\omega$ l'énergie des photons incidents (ici 1.58 eV) et B est la constante d'amortissement de cet état. Ainsi les variations d'intensités doivent être d'autant plus grandes que le gap du matériau est proche de l'énergie des photons incidents.¹⁰⁵ Dans ces conditions (excitation proche de E_g) l'intensité de certains pics est très fortement dépendante du gap du matériau. Des calculs ont montré que les défauts affectent notablement le gap de CZTS. En particulier les défauts $[Cu_{Zn}(2d) + Zn_{Cu}(2c)]$, à l'origine du désordre dans le plan cuivre zinc, diminuent le gap d'environ 0.15 eV.^{51,61} La Figure 71 présente les spectres d'échantillons stœchiométriques présentant des niveaux de désordre dans le plan cuivre zinc très différents (très faible pour l'échantillon refroidi très lentement et désordre total pour celui refroidi très rapidement). On observe que l'intensité des deux raies principales à 287 et 338 cm^{-1} est beaucoup plus importante pour l'échantillon très ordonné. Celui-ci a un gap plus proche de la longueur d'onde d'excitation et est donc davantage amplifié par le phénomène de résonance. Il semble donc que plus un échantillon de CZTS à un gap proche de 1.58 eV, plus les pics à 287 et 338 cm^{-1} sont intenses. Pour formaliser ce phénomène, le rapport d'intensité des raies à 287 et 303 cm^{-1} $Q = I_{287}/I_{303}$ (Figure 71) est utilisé par la suite (la raie à 303 cm^{-1} est choisie car son intensité ne semble pas affectée par le désordre) : plus ce rapport est élevé, plus le gap du matériau est grand. Cette information reste toutefois qualitative : en effet la raie à 303 cm^{-1} est très peu intense, et lorsque les échantillons sont fortement désordonnés, plusieurs pics se recouvrent dans cette zone, ce qui limite la précision des valeurs obtenues.

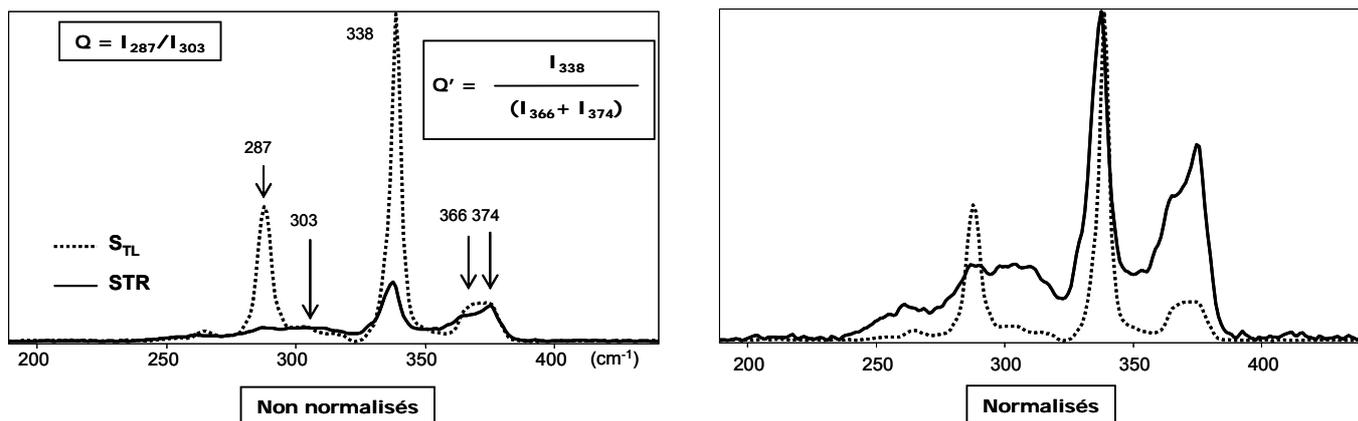


Figure 71 : Rapports Q, Q' et spectres Raman 785 nm d'échantillons stœchiométriques refroidis très lentement (pointillés) et très rapidement (ligne pleine).

Quelque soit leur composition, les pics sur les spectres des échantillons refroidis lentement (Figure 72) sont beaucoup plus fins que ceux des échantillons refroidis rapidement (Figure 73). Les deux pics principaux (à 287 et 338 cm^{-1}) sont également beaucoup plus intenses (et donc les rapports Q plus grands) pour les spectres des composés refroidis lentement, quelque soit leur composition. On peut donc rapidement donner une estimation de l'ordre d'un composé sans connaître sa composition. Des différences d'intensité concernant les raies à 366 et 374 cm^{-1} sont par contre clairement visibles et seront détaillées dans le paragraphe IV.2.3.d. Le fait que le rapport Q soit plus élevé pour les échantillons de structure très ordonnée suggère que leur gap est plus élevé que celui des échantillons de structure ordonnée, ce qui est en accord avec des calculs de Chen et al.⁵¹ et Huang et al.⁶¹

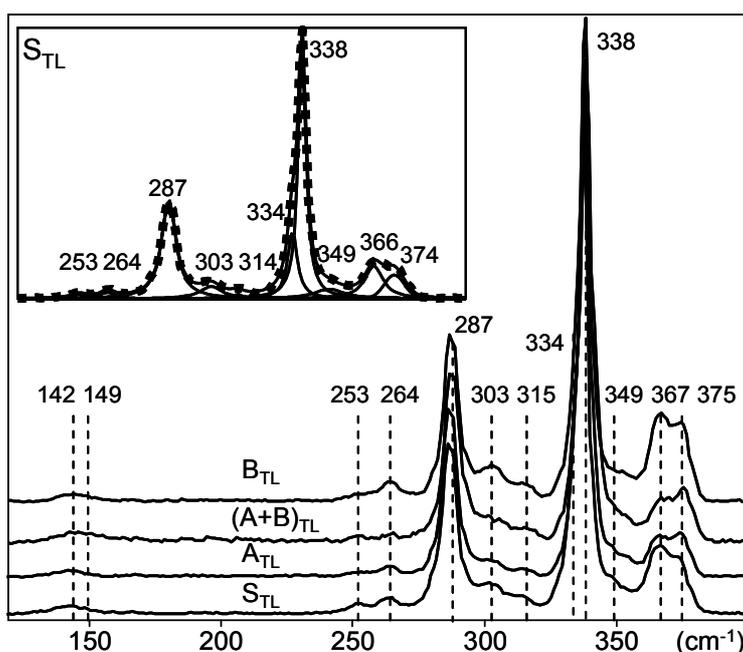


Figure 72 : Spectres Raman à 785 nm d'échantillons très faiblement désordonnés (refroidis très lentement) de compositions stœchiométrique (S), de type A, B et (A+B).

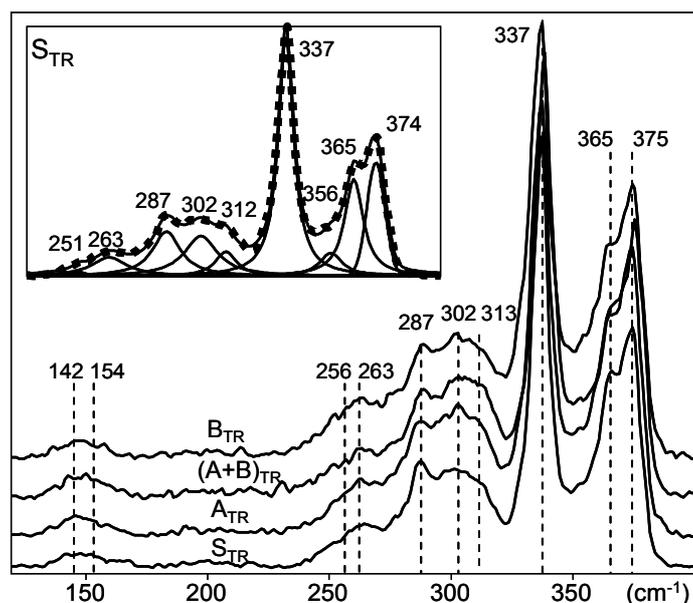


Figure 73 : Spectres Raman à 785 nm d'échantillons très désordonnés (refroidis très rapidement) de compositions stœchiométrique (S), de type A, B et (A+B).

IV.2.3.b Application : détermination de la température de transition kèsterite ordonnée – kèsterite désordonnée par Raman à 785 nm (Etude réalisée par J.J. Scragg)⁹¹

Les transitions ordre-désordre dans les matériaux cristallins ont été décrites par Bragg et Williams.⁸⁷ L'augmentation de la température induit des défauts dans la structure, tels que l'échange d'atomes de cuivre et de zinc dans le plan $z = \frac{1}{4}$ dans le cas de CZTS. L'ordre est quantifié par un paramètre d'ordre « S », qui décrit la proportion d'atomes occupant le site cristallographique conforme à la structure (dans le cas étudié : $2c$ pour le cuivre et $2d$ pour le zinc). Ce paramètre S vaut 1 pour un ordre parfait, et 0 pour un désordre total. Le modèle de Vineyard¹⁰⁶ permet de calculer l'évolution de la valeur de ce paramètre à l'équilibre en fonction de la température (ligne pointillée Figure 74). La forme exacte de cette évolution dépend de nombreux paramètres, tel que l'énergie de formation des défauts mais les représentations schématiques sur la Figure 74 sont qualitativement correctes.

Si on considère un matériau totalement ordonné à 0 K, le paramètre d'ordre à l'équilibre diminue lorsque la température augmente, et devient nul une fois la température critique atteinte (ligne pointillée Figure 74). Il s'agit d'une transition de phase du second ordre puisque ce phénomène est continu, par conséquent l'ordre parfait n'est possible qu'à 0 K.

Les lignes bleue et rouge correspondent à l'évolution de l'ordre au cours du recuit d'un échantillon fortement désordonné (la ligne rouge correspond à un recuit plus long que la ligne bleue) : le facteur d'ordre S_0 initial est inférieur à l'ordre à l'équilibre S_{eqm} , un recuit permet

donc d'approcher la valeur de l'ordre à l'équilibre : ainsi on peut augmenter l'ordre pour une température de recuit pour laquelle $S_{eq} > S$ (partie II). Toutefois à une température trop faible, la cinétique sera trop lente pour provoquer une variation significative de l'ordre dans des temps raisonnables (partie I). A l'inverse, l'utilisation d'une température supérieure à la température critique mène à un désordre total (partie III).

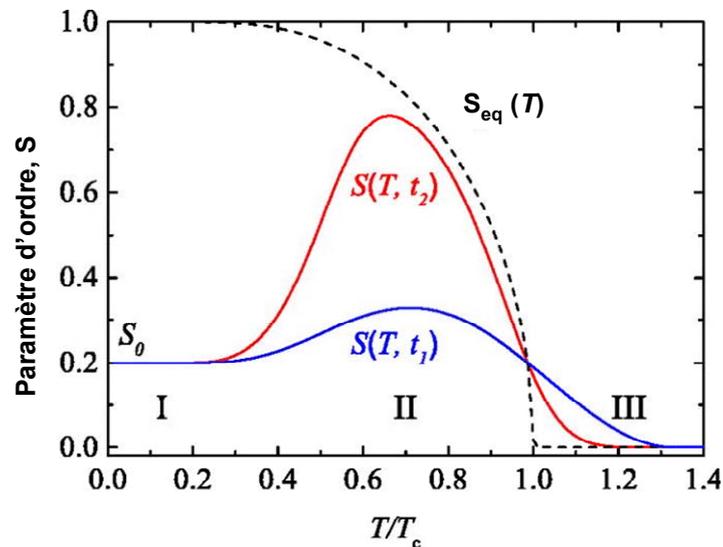


Figure 74 : Paramètre d'ordre en fonction de la température et du temps de recuit. T_c est la température critique de changement de phase ; et t représente le temps de recuit, avec $t_2 > t_1$ et S_{eq} est la valeur à l'équilibre donc correspond à $t = \infty$. D'après Scragg et al.⁹¹

Plusieurs études suggèrent que le désordre cuivre/zinc a un rôle néfaste pour les cellules solaires. Ainsi les conditions de recuits qui permettent d'augmenter l'ordre ont été étudiées en collaboration avec JJ Scragg du laboratoire Ångström Solar Center à Uppsala. Des échantillons stœchiométriques sous forme de poudre et caractérisés par RMN ont été utilisés comme références pour une étude Raman à 785 nm. La largeur des pics et la valeur du facteur Q ont permis de montrer que les échantillons préparés en couches minces par l'équipe d'Uppsala ont un niveau de désordre très élevé. Puis des échantillons déposés en couches minces ont été recuits à différentes températures pendant 1 ou 24 heures : le désordre y est estimé par le facteur Q ($Q = I_{287}/I_{303}$) et on retrouve l'évolution caractéristique du facteur d'ordre en fonction de la température et du temps de recuit (Figure 75 en haut). On peut ainsi estimer la température critique à 260 ± 10 °C à partir de l'évolution du facteur Q . La variation de la largeur des raies ne permet pas de suivre aussi finement l'évolution de l'ordre, mais on obtient bien des pics qui ont une largeur proche de celle de la référence totalement désordonnée après des recuits à une température supérieure à 260 °C, ce qui confirme cette valeur pour la température critique. On observe également que la largeur des pics permet d'identifier un échantillon comme totalement désordonné, mais ne permet pas de différencier des niveaux d'ordre proches (Figure 75 en bas)

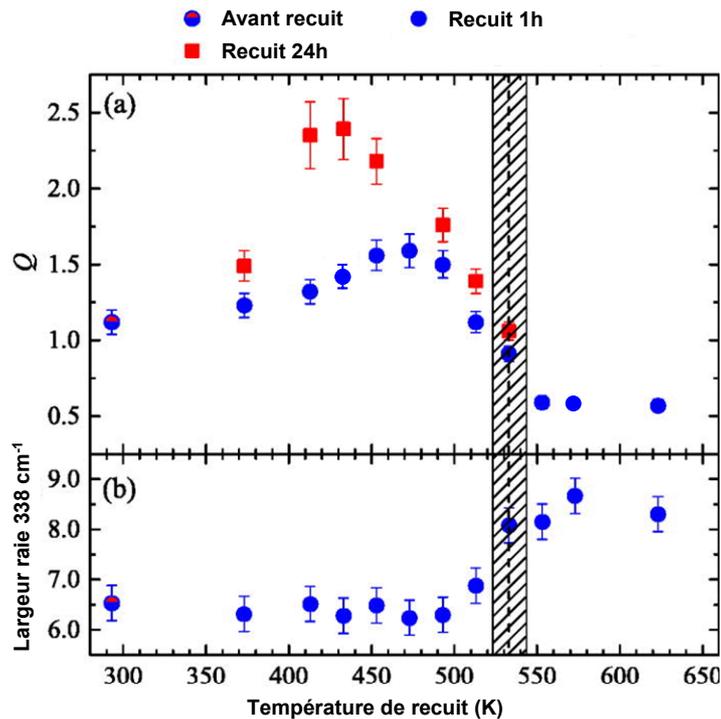


Figure 75 : Evolution du facteur Q (en haut) et de la largeur à mi hauteur de la raie principale (en bas) d'un échantillon préparé en couches minces après des recuits à différentes températures. D'après Scragg et al.⁹¹

IV.2.3.c Etude de l'effet de la composition sur le gap à partir des spectres Raman à 785 nm.

Les études expérimentales rapportent des valeurs de largeur de bande interdite entre 1.35 et 1.5 eV.^{69,107-109} Des calculs rapportent que cette valeur est affectée par les différents types de substitution dans CZTS. On peut par exemple citer les résultats de calculs de Huang et al⁶¹ :

- Structure k sterite ordonn e stoechiométrique : 1.45 eV
- Stoechiométrique avec défauts [Cu_{Zn}(2d) + Zn_{Cu}(2c)] : 1.34 eV
- Structure k sterite ordonn e avec défauts de type A [V_{Cu}(2a) + Zn_{Cu}(2c)] : 1.53 eV
- Défauts de type A + défauts [Cu_{Zn}(2d) + Zn_{Cu}(2c)] : 1.43 eV

D'autres études théoriques sont en accord avec ces résultats, et ajoutent que les défauts de type B [Zn_{Sn} + 2Zn_{Cu}] diminuent le gap.⁵⁷ De plus, une étude par photoluminescence à basse température attribue une bande à 1.35eV à la k sterite ordonn e, et une autre à 1.27eV à la k sterite d sordonn e.⁶⁹

On peut suivre l'évolution du désordre d'un échantillon CZTS au travers de la variation du gap, qui modifie le rapport Q (rapport de l'intensité des raies   287 et 303 cm⁻¹). De la même manière, on peut donc discuter du gap de différents composés grâce à ce facteur Q.

Le Tableau 33 regroupe les valeurs obtenues pour des échantillons stœchiométriques, de type A, B et (A+B), regroupés en deux séries : une série d'échantillons refroidis très lentement, caractérisés par RMN comme présentant un niveau de désordre très faible, et une série d'échantillons refroidis très rapidement, caractérisés comme ayant un niveau de désordre très élevé. Sur chaque échantillon, des spectres ont été enregistrés sur 4 grains différents, et les valeurs présentées correspondent à la moyenne des facteurs Q obtenus. On remarque d'abord que pour chaque composition, le facteur Q –et donc le gap– est plus faible pour les composés désordonnés.

Concernant la série des échantillons très ordonnés, on remarque que les composés de type A ont un facteur Q plus élevé que celui du stœchiométrique. Cette augmentation a probablement deux origines : l'étude RMN a révélé que le niveau de désordre est plus faible dans les échantillons de type A que dans les échantillons stœchiométriques, d'où une première source d'augmentation du gap et du facteur Q. Cependant cette limitation du désordre est modeste, en particulier dans les composés faiblement désordonnés, ce qui suggère que cette augmentation est également due en partie aux défauts de type A, ce qui est en accord avec les calculs cités. A l'inverse, l'échantillon de type B présente un facteur Q plus faible que le stœchiométrique, malgré des niveaux de désordre similaires d'après la caractérisation RMN. Cela suggère que les défauts de type B diminuent le gap, ce qui est également en accord avec les calculs disponibles dans la littérature. Enfin, l'échantillon de type (A+B) présente un facteur Q de valeur très proche de celui de l'échantillon stœchiométrique.

Pour les échantillons très (voire totalement) désordonnés, les variations de Q sont très faibles. Cela est probablement dû au fait que ces échantillons ont un gap plus éloigné de l'énergie d'excitation, le phénomène de résonance γ est donc plus faible.

IV.2.3.d Détermination du type de composition d'un échantillon peu désordonné par Raman à 785nm

On peut utiliser le facteur Q, qui dépend de l'intensité relative des raies à 287 et 303 cm^{-1} , pour déterminer si un échantillon est faiblement ou fortement ordonné (Figure 71, Figure 72, Figure 73). On peut aussi utiliser ce facteur pour déterminer si un échantillon très faiblement désordonné est de type A ($Q > 7$) ou B ($Q < 3$). Toutefois, il n'est pas possible de différencier un échantillon stœchiométrique ($Q = 5.1(7)$) d'un échantillon de type (A+B) ($Q = 4.8(6)$). D'autant plus que pour déterminer le facteur Q il faut estimer l'intensité de la raie à 303 cm^{-1} , qui est peu intense et se recouvre partiellement avec les raies voisines (à 287 et 312 cm^{-1}). La

façon d'affiner le spectre, et notamment de modéliser la ligne de base et la forme des raies (qui dépend aussi de paramètres expérimentaux) est source d'imprécisions.

On observe que l'intensité relative des raies à 367 et 375 cm^{-1} par rapport à la raie principale à 338 cm^{-1} est également dépendante du type de composition (Figure 72). Un deuxième indicateur, le facteur $Q' = I_{338}/(I_{367}+I_{375})$ est introduit (Figure 71). Le premier avantage de cet indicateur est qu'il permet de différencier les échantillons stœchiométriques ($Q' = 2.8(2)$) des échantillons de type B ($Q' = 2.0(1)$), ou (A+B) ($Q' = 3.4(1)$). Toutefois la distinction entre les échantillons de type A ou (A+B) n'est pas possible (Tableau 33). Le second avantage est que l'intensité des pics utilisés est plus facile à déterminer : ces trois pics sont suffisamment intenses pour ne pas avoir de problème avec la modélisation de la ligne de base, et le seul recouvrement concerne les pics à 367 et 375 cm^{-1} , mais comme c'est la somme de leurs intensités qui est prise en compte, cela n'ajoute aucune incertitude.

Tableau 33 : Valeurs de Q et Q' pour des échantillons de différentes compositions et refroidis dans différentes conditions.

Pour chaque composition et chaque type de refroidissement, 4 spectres ont été enregistrés sur 4 zones distinctes. Les valeurs présentées sont sous la forme moyenne (écart type).

	Rapport		Q (785 nm)		Q' (785 nm)	
	Refroidissement	Très Lent		Très Rapide		
		Désordre	Faible	Elevé	Faible	Elevé
Composition	Stœchiométrique	5.1(7)	0.9(1)	2.8(2)	1.0(1)	
	Type A	8.2(5)	1.1(1)	3.6(2)	0.9(1)	
	Type B	2.4(3)	0.6(2)	2.0(1)	0.9(1)	
	Type A+B	4.8(6)	1.0(3)	3.4(1)	0.9(1)	

Ainsi, on peut utiliser l'intensité des raies sur les spectres Raman à 785 nm pour déterminer le type de composition d'un échantillon, à condition de disposer de références bien caractérisées (grâce aux analyses par DRX, RMN et microsonde) en terme de composition ou de désordre, et présentant un niveau d'ordre élevé et proche de l'échantillon à analyser.

IV.3 Spectroscopie XPS

IV.3.1 Introduction

Les outils utilisés jusqu'ici pour l'étude de CZTS ont pour point commun de donner des informations sur la structure et la composition du matériau massif. L'utilisation de CZTS dans des cellules solaires en couches minces incite à étudier également la surface de ce matériau car les phénomènes aux interfaces jouent un rôle très important dans ces dispositifs. Une étude récente a mis en évidence une déplétion (importante diminution de la teneur) en cuivre¹¹⁰ à la surface des couches minces des matériaux correspondants. Une étude systématique sur des composés de compositions bien définies a donc été réalisée par spectroscopie de photoélectrons (XPS).

IV.3.2 Observations

Une série d'échantillons de compositions différentes allant d'un composé sous-stœchiométrique en cuivre à un composé sur-stœchiométrique en cuivre a été étudiée. Ces échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X et leurs compositions ont été déterminées par analyse microsonde. Leurs formulations ainsi que le rapport Cu/(Zn+Sn) sont indiqués dans le Tableau 34. Ceci a permis de les classer comme (échantillons 1 / 2 / 3 / 4) : pauvre en cuivre-riche en zinc / stœchiométrique / riche en cuivre-pauvre en zinc / très riche en cuivre-très pauvre en zinc. Les échantillons ont été préparés en boîte à gants sous forme de pastilles de 6 mm, montés sur du scotch carboné et transférés rapidement dans le spectromètre. Les mesures XPS ont été faites sur un spectromètre Kratos AXIS Ultra (Al Ka monochromatique). Les spectres larges, les niveaux de cœur ainsi que les bandes de valence ont été enregistrés. Les compositions de surface ont été déterminées en utilisant le programme CASAXPS¹¹¹ à partir des spectres de zones Zn 2p_{3/2}, Cu 2p_{3/2}, Sn 3d_{5/2} et S2p en tenant compte non seulement des sections efficaces de photo-ionisation mais aussi des fonctions de transmission.

La Figure 76a montre que l'évolution de l'intensité des orbitales Cu2p et Zn2p se fait dans des proportions drastiques non comparables aux formulations.

Une analyse quantitative des rapports d'intensité de ces éléments confirme cela et le tableau permet de comparer le rapport Cu/(Zn+Sn) obtenu par les 2 techniques, XPS et EDX. Si la surface et le matériau massif du composé stœchiométrique ont une composition proche, les

écarts à la stœchiométrie observés sur les autres échantillons sont fortement augmentés en surface (voir

Tableau 34) : en particulier il n'y a presque pas de cuivre à la surface de l'échantillon pauvre en cuivre et presque plus de zinc à la surface des échantillons dont le matériau massif est pauvre en zinc (Figure 77).

Des calculs de structure électronique¹⁵ ont montré que les orbitales 3d du cuivre sont la contribution principale à la bande de valence. On retrouve donc une forte corrélation entre l'intensité de celle-ci et la quantité de cuivre en surface déterminée à partir des orbitales Cu 2p (Figure 76b). On remarque également que le haut de la bande de valence se décale légèrement (≈ 0.1 eV) vers les hautes énergies de liaison pour les composés pauvres en cuivre.

Tableau 34 : Composition du « bulk » (matériau à l'état massif) et de la surface d'échantillons CZTS, déterminées par XPS et EDX respectivement.

Echantillon	Composition du bulk	Cu/(Zn+Sn)		Cu/Sn		Zn/Sn	
		EDX	XPS	EDX	XPS	EDX	XPS
1	$\text{Cu}_{1.865}\text{Zn}_{1.093}\text{Sn}_{0.993}\text{S}_4$	0.89	0.28	1.88	0.56	1.10	1.01
2	$\text{Cu}_{1.98}\text{Zn}_{1.026}\text{Sn}_{1.04}\text{S}_4$	0.96	1.13	1.90	2.20	0.99	0.94
3	$\text{Cu}_{2.13}\text{Zn}_{0.81}\text{Sn}_{1.04}\text{S}_4$	1.14	3.78	2.05	5.20	0.78	0.37
4	$\text{Cu}_{2.35}\text{Zn}_{0.70}\text{Sn}_{1.052}\text{S}_4$	1.34	5.39	2.23	6.10	0.66	0.13

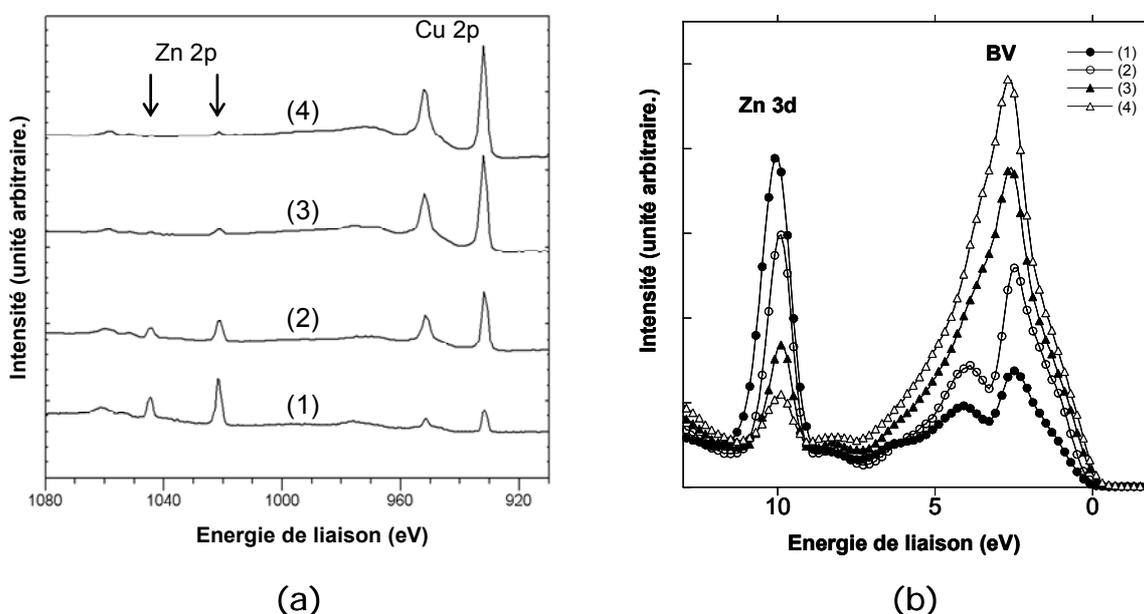


Figure 76 a et b: Spectres XPS des échantillons présentés dans le Tableau 34.

(a) : orbitales Zn 2p et Cu 2p des échantillons présentés
 (b) : orbitales Zn 3d et bande de valence.

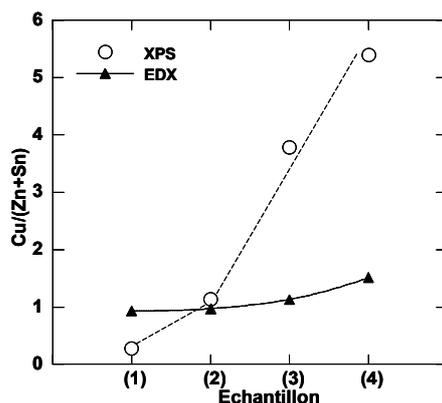


Figure 77 : Rapports des cations Cu/(Zn+Sn) mesurés en surface (par XPS-cercles vides) et dans le matériau massif (par EDX-triangles pleins) des échantillons présentés

Les performances des dispositifs solaires sont autant impactées par les propriétés de l'absorbeur CZTS que par les interfaces. La grande différence de composition entre la surface et le « bulk » du matériau est donc un point important pour l'application. Ce phénomène de déplétion a déjà été observé sur les couches minces de CZTS par Bär et al¹¹⁰ avec un rapport Cu/(Zn+Sn) de 0.86, valeur proche de celle obtenue pour le composé pauvre en cuivre (0.89). Nous pouvons donc conclure que ce phénomène n'est pas limité aux couches minces et n'est pas sans rappeler les observations faites pour les composés CIGSe en couches minces^{112,113} et sous forme de poudre¹¹⁴. La déplétion en Cu à la surface n'est donc pas à relier à un procédé d'élaboration mais plutôt à une propriété intrinsèque (reconstruction de surface). Bien que la structure de CZTS (14 % de lacunes possible pour le « bulk ») soit moins flexible que celle des composés CIGSe (jusqu'à 75 % de lacunes), on observe le même phénomène. Il est à noter que des hautes performances ne sont obtenues pour les cellules solaires à base de CIGSe que lorsqu'il existe une zone déplétée en Cu à la surface de l'absorbeur, favorisant l'alignement des bandes à l'interface avec la couche de CdS. Ce phénomène joue donc probablement un rôle important quant à l'alignement des bandes entre CZTS et la couche tampon, et donc *in fine* dans les performances des dispositifs solaires, sans toutefois pouvoir préjuger à ce stade s'il s'agit d'un rôle positif ou négatif.

V Les composés sélénisés

Dans les meilleures cellules photovoltaïques à base de CZTS, une partie du soufre est remplacée par du sélénium (les records actuels sont 8.4% pour CZTS¹¹⁵, 9.7 % pour CZTSe¹¹⁶ et 12.6% pour CZTSSe³⁶). Les raisons pour lesquelles le mélange soufre-sélénium donne les meilleurs rendements ne sont pas bien comprises, et le ratio idéal de ces deux éléments n'a pas été déterminé (des cellules avec des rendements supérieurs à 11% ont été obtenues par le même procédé avec des rapports S/(S+Se) entre 0.15 à 0.45⁵²). L'étude des composés à base de soufre ou de sélénium seuls sont des pré-requis pour une étude future des composés mixtes soufre-sélénium. Les composés à base de soufre ont été largement étudiés dans les parties précédentes, dans ce chapitre sont présentés des résultats préliminaires de l'étude des composés à base de sélénium : les objectifs sont de comparer l'évolution du diagramme de phases et des structures lorsque le soufre est remplacé par du sélénium et de disposer d'échantillons bien caractérisés pour de futures investigations.

V.1 Synthèses

V.1.1 Synthèse par voie solide

Les méthodes de synthèse utilisées pour préparer les composés à base de soufre ont été transposées et ont permis d'obtenir des composés sélénisés, mais la reproductibilité et le contrôle de la composition ne sont pas encore satisfaisants. En particulier, des quantités significatives de la phase ternaire (Cu_2SnSe_3) sont obtenues, ce qui n'était pas le cas pour son homologue Cu_2SnS_3 dans les préparations à base de soufre. Malgré des temps de synthèse puis de recuit importants, il n'est pas rare d'obtenir les phases ZnSe et Cu_2SnSe_3 en contact au sein d'un même grain, bien que l'on s'attende à ce qu'ils réagissent ensemble pour former CZTSe. La raison pourrait être une montée en température trop lente, qui permet la cristallisation de gros grains de ces impuretés, ce qui diminue les surfaces de contact ZnSe/ Cu_2SnSe_3 et donc ralentit la réaction. Afin d'éviter ce phénomène, le programme de synthèse a été modifié de la façon suivante : montée en température +300 °/h jusqu'à 750 °C pendant 170 à 340 h (pas d'effet observé entre ces deux durées). Après broyage, le recuit se fait dans les mêmes conditions que pour les sulfures : 750 °C pendant 96h après une montée en température à 100°C/h, puis descente en température variable (discuté par la suite). On obtient ainsi des composés de pureté satisfaisante, avec un bon contrôle de la composition.

V.1.2 Synthèse en sels fondus

Une voie de synthèse alternative a été recherchée : nous avons reproduit une synthèse en sels fondus décrite dans la littérature¹⁰⁰ : les précurseurs CuSe (commercial), ZnSe et SnSe (synthétisés à partir des corps purs simples) sont mélangés à de l'iodure de potassium (KI) (mélange au broyeur planétaire : 500 tr/min pendant 15 min). Ce mélange est ensuite scellé dans un tube, puis la synthèse se fait à 750 °C pendant 170 h après une montée en température à 50°/h. Enfin, un rinçage à l'eau permet d'éliminer KI et de récupérer le composé. On obtient une quantité importante de cristaux dont la forme et les dimensions dépendent du rapport massique précurseurs/KI comme indiqué dans la littérature.^{117,118} Dans notre cas des rapports massiques précurseurs : KI de 1:3 à 1:5 ont été utilisés.

La totalité des résultats présentés dans cette partie ont été obtenus à partir des échantillons synthétisés par voie solide.

V.2 Substitutions et diagramme des phases pauvres en cuivre et riches en zinc

V.2.1 Rappel préalable sur les sulfures

Le diagramme de phase des composés sulfurés pauvres en cuivre et riches en zinc a été établi (voir paragraphe II.4.2), trois différents types de substitutions ont été identifiés:

- La substitution de type A : $V_{Cu} + Zn_{Cu}$
- La substitution de type B : $2Zn_{Cu} + Zn_{Sn}$ (à l'origine des échantillons pauvres en étain)
- La substitution de type C : $Sn_{Zn} + 2Cu_{Zn}$ (à l'origine des échantillons riches en étain)

Et on a remarqué les phénomènes suivants :

- Des combinaisons de ces substitutions sont possibles (A+B et A+C)
- Les écarts maximums à la stœchiométrie en cuivre et en zinc sont obtenus pour la combinaison des substitutions A et B.

V.2.2 Comparaison sulfures-séléniures

Afin de déterminer si ces mêmes types de substitution et leurs combinaisons existent pour les composés séléniés, de nombreux échantillons ont été synthétisés et leur composition mesurée par analyse microsonde en utilisant un échantillon de CZTS comme standard pour le cuivre le zinc et l'étain, et du sélénium pur. Le diagramme de phases obtenu est présenté Figure 78. Il permet d'observer que les trois types de substitutions subsistent et que les combinaisons A+B et A+C restent possibles. Le taux de zinc maximum est toujours obtenu pour des composés de

type A+B, mais les échantillons les plus pauvres en cuivre sont de type A. Enfin on remarque que l'aire d'existence des composés sélénisés est beaucoup plus grande que celle des composés sulfurés (Figure 78). Cela était attendu car la formation de défauts est moins coûteuse en énergie que pour les sulfures,^{39,51,60} notamment car les liaisons Se-Métal sont moins directionnelles que les liaisons S-Métal.

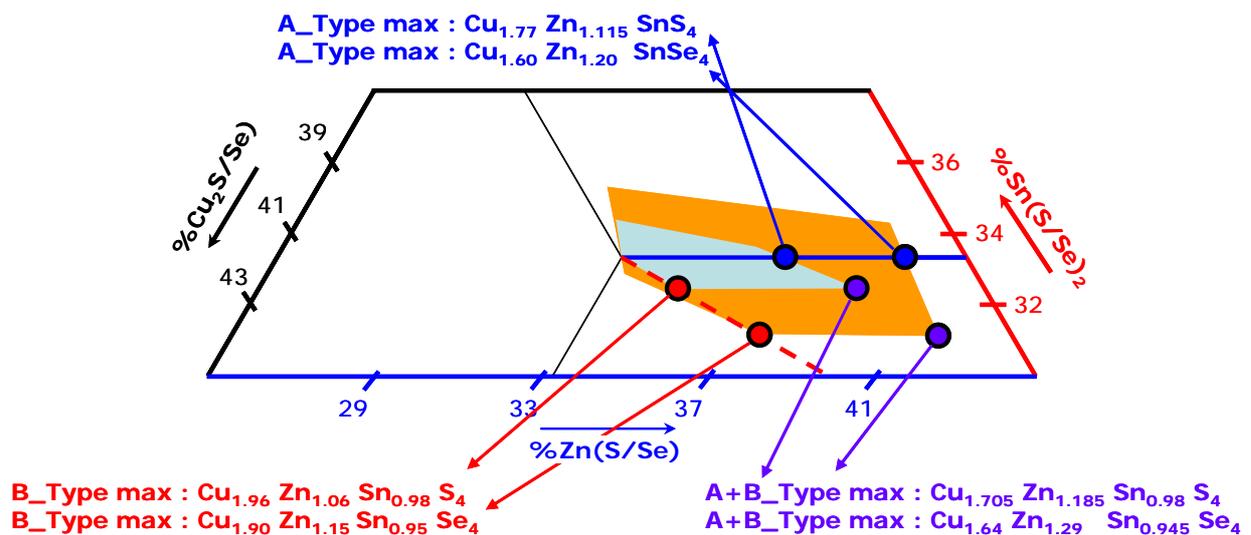


Figure 78 : Comparaison des diagrammes de phases des composés pauvres en cuivre et riches en zinc sulfurés(en vert) et sélénisés (en orange).

V.3 Structure cristallographique des composés sélénisés

V.3.1 Composés stœchiométriques

Les structures envisagées sont les mêmes que pour les composés à base de soufre : la stannite et les deux variantes de la kèsterite (ordonnée et désordonnée).

De la même manière que pour les échantillons à base de soufre, on doit d'abord déterminer si la structure est stannite (plans zinc-étain et pur cuivre) ou kèsterite (plans cuivre-zinc et cuivre-étain), pour cela on utilise la DRX sur monocristal et la spectroscopie RMN. Puis on s'intéresse à la distinction kèsterite ordonnée - kèsterite désordonnée par DRX sur poudre (au travers de l'évolution du rapport c/a) et spectroscopies Raman et RMN.

La structure des échantillons à base de sélénium est peu discutée dans la littérature : un premier article a proposé la structure stannite¹¹⁹ en utilisant la DRX sur poudre. Toutefois cette méthode ne nous semble pas adaptée pour distinguer la stannite de la kèsterite, et les auteurs n'ont d'ailleurs pas discuté la possibilité que ce matériau adopte la structure kèsterite. Une étude nettement plus convaincante, utilisant la diffraction des neutrons⁶⁷, a conclu que la

structure est k sterite et non stannite et qu'il peut y avoir du désordre dans le plan cuivre-zinc mais sans détails sur les conditions de descente en température lors de la synthèse. Enfin, une étude bas e sur la diffraction des rayons X sur monocristal a été récemment publi e¹²⁰, concluant à la présence de cuivre plutôt que de zinc sur le site 2a (et donc la structure k sterite). Mais cette étude souffre de défauts méthodologiques :

- La composition des échantillons est très loin de celle utilis e lors de l'affinement (exemple $\text{Cu}_{2.4}\text{Zn}_{0.8}\text{Sn}_{1.1}\text{Se}_4$ mesur e, mais $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ utilis e) et correspond à un large excès de cations, impossible dans les structures pr sent es : cela correspond à 4,3 cations par unité formulaire pour cette composition, alors que ces structures ne peuvent en héberger que 4.
- Les structures k sterite d sordonn e et stannite sont compar es : un facteur de qualité est légèrement meilleur pour le modèle stannite ($R_{\text{obs}}(\text{stannite}) = 2.63 / R_{\text{obs}}(\text{dis-KS}) = 2.91$), alors que l'autre est légèrement meilleur pour le modèle k sterite d sordonn e ($wR^2(\text{stannite}) = 6.59 / wR^2(\text{dis-KS}) = 5.56$).
- Les affinements à partir des modèles k sterite ordonné et désordonné présentent des facteurs R et wR^2 particulièrement proches, alors que l'on attend une différence entre les 2 modèles (conduisant à des valeurs plus faibles pour la k sterite d sordonn e), principalement li e au nombre nettement plus faible de réflexions indépendantes dans le groupe d'espace $I-42m$ de la k sterite d sordonn e.

Toutes ces observations font qu'à notre avis cette étude ne permet pas réellement de conclure entre les deux structures.

Une r investigation de la structure des composés séléniés à partir d'échantillons de compositions bien connues semble donc justifi e.

Le même échantillon, de composition $\text{Cu}_{1.91(1)}\text{Zn}_{1.00(1)}\text{Sn}_{1.02(1)}\text{Se}_{4.00(2)}$ et refroidi lentement a été utilisé pour toutes les analyses pr sent es dans cette partie. Un léger écart à la composition stoechiométrique de type pauvre en cuivre et riche en étain a été mesuré, mais la difficulté de disposer d'un échantillon en quantité suffisante pour la spectroscopie RMN, sans phases secondaires (pour éviter les recouvrements en DRX sur poudre) et contenant des monocristaux, ajouté au temps importants de synthèse et de réalisation des expériences, a contraint à considérer cet échantillon comme référence stoechiométrique pour ces analyses. Cependant, pour chacune des méthodes d'autres échantillons ont été analysés et n'ont fait que confirmer les résultats présentés.

V.3.1.a Utilisation de la DRX sur monocristal

Un monocristal non maclé a été prélevé dans cet échantillon de référence, et l'intégration a été faite selon la méthode décrite en annexe. L'affinement des données a été réalisé avec les modèles k sterite ordonn e, pseudo stannite (groupe d'espace I-4), k sterite d sordonn e et stannite (groupe d'espace I-42m). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 35. Quelque soit le groupe d'espace, l'affinement est meilleur avec du cuivre plutôt que du zinc sur le site 2a (facteurs R, Rw et GOF plus faibles), ce qui confirme que la structure est de type k sterite (sans distinction ordonn e-d sordonn e). L'échantillon ayant été refroidi lentement et en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie et DRX sur poudre (voir par la suite paragraphe V.3.1.c), on conserve la solution k sterite ordonn e. Les détails de l'affinement sont donnés dans le Tableau 36. Des monocristaux issus de 3 échantillons de compositions légèrement différentes ont été analysés, confirmant ce résultat.

Tableau 35 : Résultat d'affinements des donn es de DRX sur monocristal avec les modèles stannite, k sterite d sordonn e, k sterite ordonn e et pseudo-stannite.

Modèle structural Groupe d'espace	Stannite <i>I-42m</i>	dis-K�sterite <i>I-42m</i>	Ord-K�sterite <i>I-4</i>	Pseudo-stannite <i>I-4</i>
2a	Zn	Cu	Cu	Zn
2c (I-4)			Cu	Cu
2d (I-4)			Zn	Cu
4d (I-42m)	Cu	Cu/Zn (50/50)		
Ueq(2a)	0.0211(4)	0.0182(3)	0.0230(3)	0.0269(3)
Ueq(2c)			0.0192(5)	0.0174(5)
Ueq(2d)			0.0174(4)	0.0167(5)
Ueq(4d)	0.0127(3)	0.0140(3)		
R/wR(obs)	3.06/10.97	2.75/9.94	3.15/10.32	3.32/10.82
GoF(obs)	1.96	1.77	1.74	1.82
R�siduals de Fourier-difference	0.93/-0.69	1.35/-1.30	0.74/-0.87	0.88/-0.92
# hkl I/ σ (I)>2.0	411	411	720	720
# Paramètres affinés	14	14	19	19

Tableau 36 : Résultats d'affinement d'un monocristal de composition proche de la stœchiométrie avec le modèle k sterite ordonn e

Les calculs de valence ont été obtenus en utilisant les coefficients 1.9, 2.22 et 2.51 à pour les liaisons sélénium-cuivre, zinc et étain respectivement.⁷⁵ Les donn es respectent $0 < \sin(\theta)/\lambda < 0.807$.

Modèle		K�sterite ordonn�e
Formule Chimique		Cu ₂ ZnSnSe ₄
Groupe d'espace		I-4
Longueur d'onde (�)		0.71069
$\mu(\text{mm}^{-1})$		31.95
Taille du cristal (mm ³)		0.10 x 0.05 x 0.02
Correction d'absorption		Gaussienne, forme mesur�e
Réflexions mesur�es, indépendantes, observ�es [$I > 2\sigma(I)$]		4129, 803, 596
R(obs/all)		3.15/3.98
Rw(obs/all)		10.32/10.92
Fourier +/- (e ⁻ /à ³)		0.74/-0.87
Position Sélénium (x,y,z)		0.7589(2), 0.2422(2), 0.1827(1)
Distances (�)	S-Cu(2a)	2.433(1)
	S-Cu(2c)	2.436(1)
	S-Zn(2d)	2.443(1)
	S-Sn(2b)	2.541(1)
Valences	Cu (2a / 2c)	0.948(1) / 0.939(1)
	Zn	2.185(3)
	Sn	3.675(5)
	S	1.937(3)
U _{eq} (m� ²)	(2a, 2b, 2c, 2d)	23, 19, 17, 11

V.3.1.b Spectroscopie RMN

V.3.1.b.1 RMN de ⁶⁵Cu

La spectroscopie RMN de ⁶⁵Cu permet une distinction claire entre k sterite et stannite, bas e sur le fait que le cuivre occupe deux sites dans la première, mais un seul dans la deuxième. Chaque site conduisant à une raie distincte, on peut aisément en déduire la structure correcte. Le spectre expérimental présenté Figure 79 est clairement constitué de deux raies, et l'affinement de ce spectre converge vers une intensité égale pour ces deux raies (51 / 49 %), ce qui montre que la même quantité d'atomes de cuivre donne lieu à chacune, conformément à la structure k sterite. De plus, on retrouve des formes de raies similaires à celles obtenues pour les sulfures, qui ont cette même structure. Enfin, l'affinement conduit à des valeurs absolues expérimentales des gradients de champ électriques de chaque raie de 5.5 ± 0.1 et 1.5 ± 0.1 MHz (seules les valeurs absolues sont accessibles par cette expérience), proches des

valeurs obtenues par DFT avec la structure k esterite (ordonnée) : -5.7 et 1.8 MHz pour les sites 2a et 2c respectivement (détails sur les calculs en annexe C).

Ce spectre RMN permet également de s'intéresser à l'ordre dans le plan cuivre-zinc : en effet, les deux raies ont des formes assez bien définies (la distribution de gradient de champ électrique est faible), comme celles sur les spectres des échantillons sulfurés de structure ordonnée. Ce résultat est cohérent avec le fait que cet échantillon a été refroidi lentement.

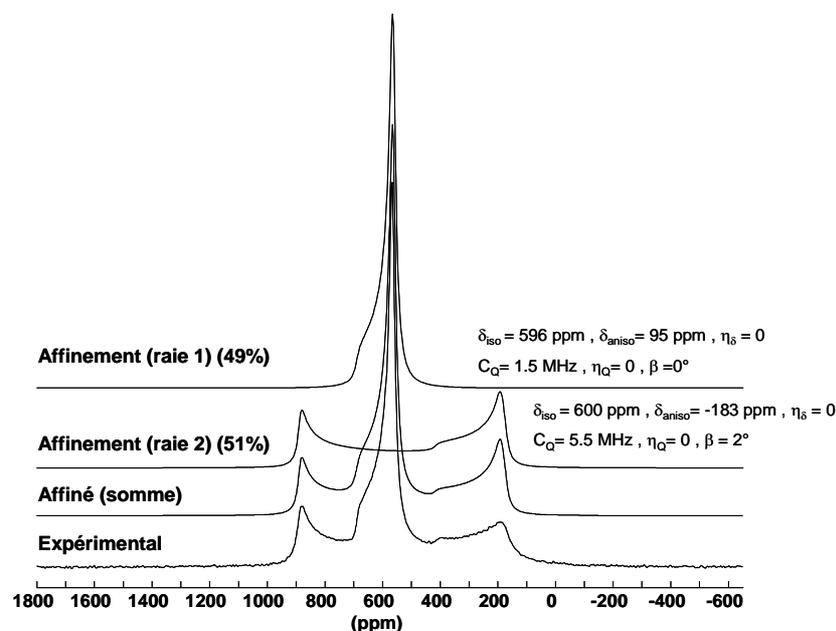


Figure 79 : Spectre ^{65}Cu de l'échantillon CZTSe de référence et décomposition
Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

Le spectre d'un échantillon refroidi très rapidement (et non-stoéchiométrique) a également été enregistré : on observe l'apparition d'une distribution de gradient de champ électrique mais deux raies de largeurs semblables à celles de l'échantillon refroidi très lentement, sont observ es.

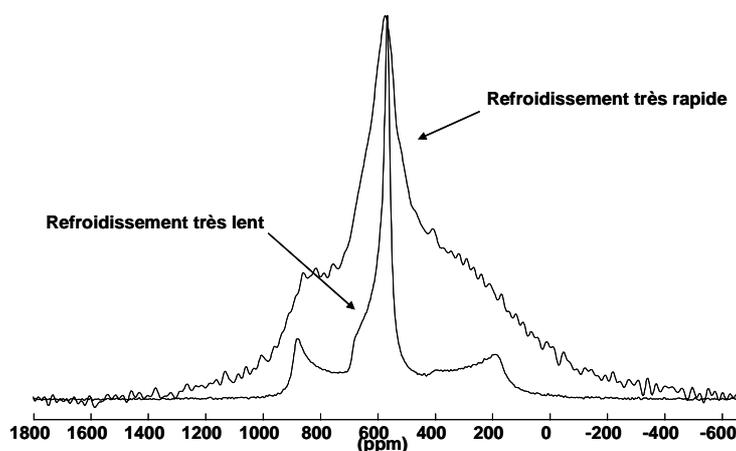


Figure 80 : Spectres ^{65}Cu d'échantillons séléniés refroidis très lentement et très rapidement.
Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

V.3.1.b.2 RMN de ^{119}Sn et ^{77}Se

Des spectres ^{119}Sn et ^{77}Se ont été enregistrés sur un composé stœchiométrique refroidi lentement ainsi que sur un échantillon non-stœchiométrique refroidi rapidement : l'analogie peut encore être faite avec les composés sulfures : ces deux échantillons comportent une raie à -592 ppm, qui est relativement fine pour le composé refroidi très lentement, mais s'élargit, révélant une distribution de déplacements chimiques, pour l'échantillon refroidi très rapidement (la raie supplémentaire à -555 ppm est due à la non-stœchiométrie, voir paragraphe V.3.2).

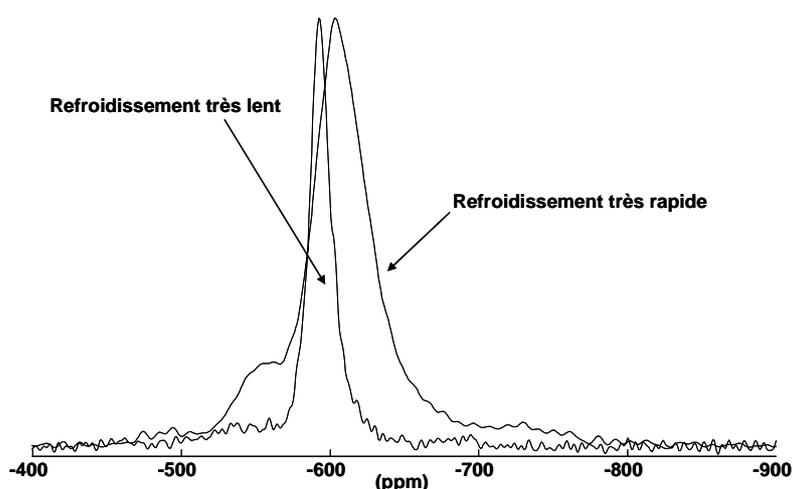


Figure 81 : Spectres ^{119}Sn d'un échantillon stœchiométrique refroidi très lentement et d'un non stœchiométrique refroidi très rapidement.

La raie supplémentaire à -555 ppm sur l'échantillon refroidi très rapidement est la conséquence de sa non-stœchiométrie. Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

Enfin, on observe le même comportement sur les spectres ^{77}Se (noyaux de spin $\frac{1}{2}$ également) : un important élargissement des raies – caractéristique d'une distribution de déplacements chimiques – sur le spectre de l'échantillon refroidi rapidement.

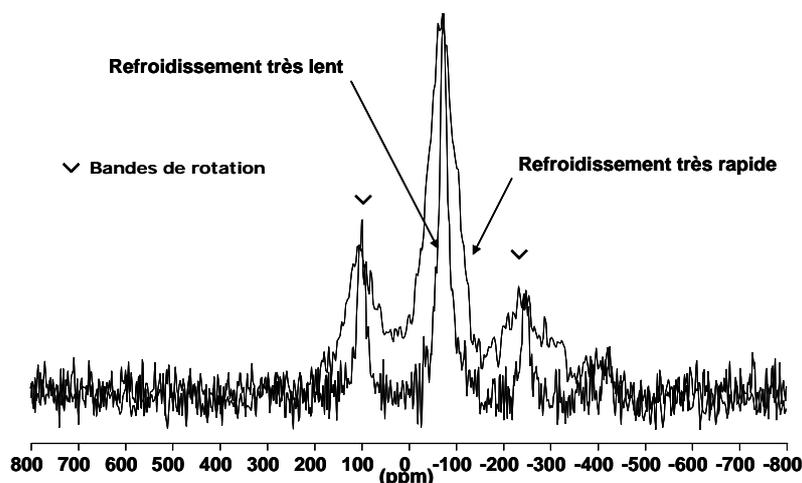


Figure 82 : Spectre ^{77}Se d'un échantillon stœchiométrique refroidi très lentement et d'un non stœchiométrique refroidi très rapidement.

Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

V.3.1.c Evolution du rapport des paramètres de maille

De manière similaire à ce qui a été fait avec les échantillons à base de soufre, on a séparé l'échantillon stœchiométrique refroidi lentement (Se-L) en deux échantillons fils, qui ont été recuits à 350 °C pendant 96h, puis refroidis à des vitesses différentes : ce recuit n'affecte pas la composition et on obtient les échantillons fils (Se-FL) (refroidi lentement) et Se-FR (refroidi rapidement). Par analogie avec le phénomène observé sur les composés à base de soufre, on s'attend à ce qu'une augmentation du désordre soit accompagnée d'une augmentation du rapport c/a des paramètres de maille. On observe bien ce phénomène : le rapport c/a des paramètres de maille augmente avec un refroidissement rapide (1.9908(1) et 1.9906(1) pour Se-L ($a = 5.6955(1)$ et $c = 11.3389(2)$ Å) et Se-FL ($a = 5.6965(1)$ et $c = 11.3394(2)$ Å) contre 1.9928(1) pour Se-FR ($a = 5.6943(1)$ et $c = 11.3477(2)$ Å)). Ces résultats suggèrent que le comportement des composés à base de sélénium est le même que celui des composés à base de soufre : le niveau de désordre dans le plan cuivre zinc est d'autant plus grand que le refroidissement est rapide.

V.3.1.d Spectroscopie Raman

Des spectres Raman des échantillons Se-FR et Se-FL ont été enregistrés en utilisant une excitation de 514 nm. Encore une fois, le spectre de l'échantillon Se-FL ressemble à celui des références stœchiométriques à base de soufre de structure ordonnée et aux spectres d'échantillons de CZTSe présents dans la littérature (Figure 83). (NB : dans l'étude présentée dans la littérature¹⁶, des échantillons avec différents rapports S/Se ont été synthétisés dans les mêmes conditions, et le spectre de l'échantillon contenant uniquement du soufre est caractéristique d'une structure ordonnée, on s'attend donc à ce que l'échantillon à base de sélénium soit également ordonné). Les deux raies principales sont à 173 et 197 cm^{-1} , et on en distingue clairement 3 autres à 169, 233, 245 et 383 cm^{-1} .

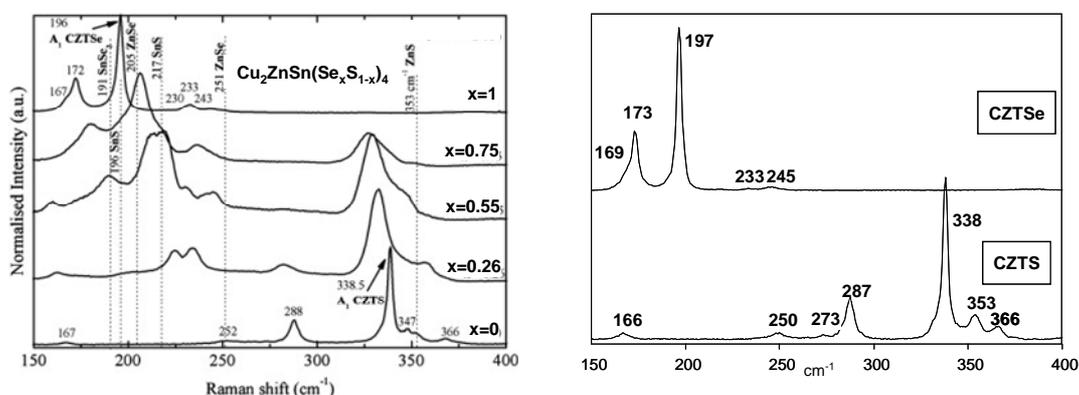


Figure 83 : Spectres Raman d'échantillons sulfurés et sélénisés dans la littérature (à gauche – refroidissement non précisé)¹⁶ et au laboratoire (échantillons refroidis très lentement).

Les spectres de la littérature sont enregistrés avec une excitation à 532 nm, ceux du laboratoire avec une excitation de 514 nm.

Les spectres des échantillons Se-FR et Se-FL sont comparés sur la Figure 84 : on observe pour l'échantillon refroidi très rapidement (Se-FR) un important élargissement ainsi qu'une augmentation de l'intensité des pics faiblement intenses (à 222, 233, 244 et 383 cm^{-1}) par rapport à celle des deux pics principaux (à 173 et 197 cm^{-1}). Ces évolutions sont semblables à celles observées lors de l'augmentation du désordre sur les spectres des échantillons à base de soufre, et conforte donc les suggestions faites suite aux expériences de diffraction des rayons X sur poudre. On note aussi un léger décalage de la position des pics, qui est en cours d'investigation.

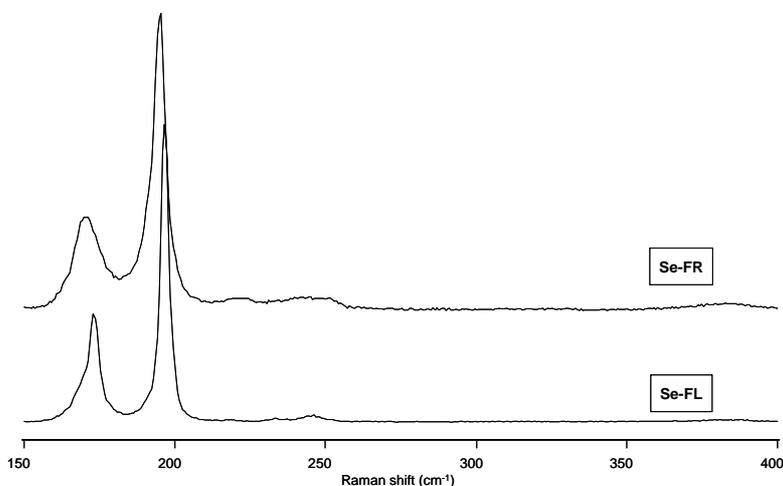


Figure 84 : Spectres Raman à 514 nm des échantillons Se-FR et FL

V.3.1.e Structure de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, bilan

L'ensemble des résultats présentés montrent que :

- Le composé stœchiométrique $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ adopte la structure kęsterite et non la structure stannite (DRX sur monocristal + RMN du cuivre).
- Différents niveaux de désordre dans le plan cuivre-zinc sont possibles, et on peut le contrôler avec des vitesses de refroidissement différentes (DRX sur poudre + Raman + RMN du cuivre, de l'étain et du sélénium).
- L'échantillon Se-L analysé par RMN du solide et DRX sur monocristal est de structure kęsterite ordonnée.
- L'échantillon Se-FR est de structure kęsterite désordonnée.

V.3.2 Echantillons non stœchiométriques

L'étude de la structure d'échantillons non stœchiométrique est à un stade très peu avancé : des diagrammes de DRX sur poudre ont été enregistrés et affinés afin d'étudier l'évolution des paramètres de maille. Les spectres RMN du cuivre, de l'étain et du sélénium d'un échantillon de composition $\text{Cu}_{1.76}\text{Zn}_{1.19}\text{Sn}_{0.96}\text{Se}_4$ (donc de type A+B) refroidi rapidement ont été enregistrés.

Ces éléments permettent de noter des comportements similaires à ceux observés sur les sulfures :

- Le volume de maille diminue linéairement avec l'apparition de lacunes (Figure 85).
- Le spectre RMN du cuivre de l'échantillon refroidi rapidement comporte bien deux raies, ce qui confirme la structure kēsterite, et présente des distributions de gradient de champ électrique importantes, attestant d'un désordre élevé (Figure 80).
- Le spectre RMN de l'étain de ce même échantillon comporte une seconde raie à -555 ppm, donc à gauche de la raie observée sur l'échantillon stœchiométrique. Par analogie avec les composés à base de soufre, on attribue cette raie à la présence de lacunes dans la structure (Figure 86).

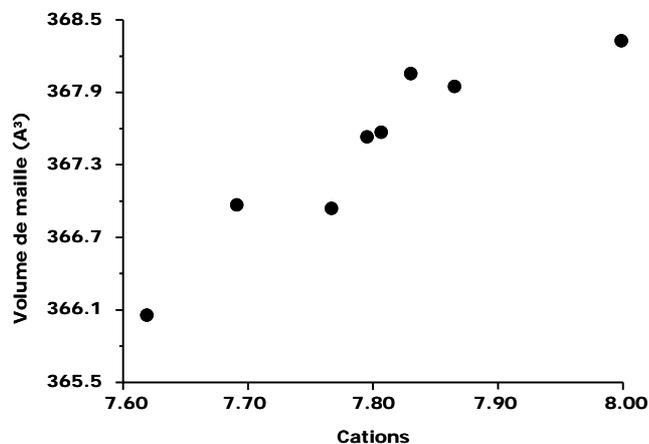


Figure 85 : Evolution du volume de maille de composés CZTSe en fonction du taux de lacunes.

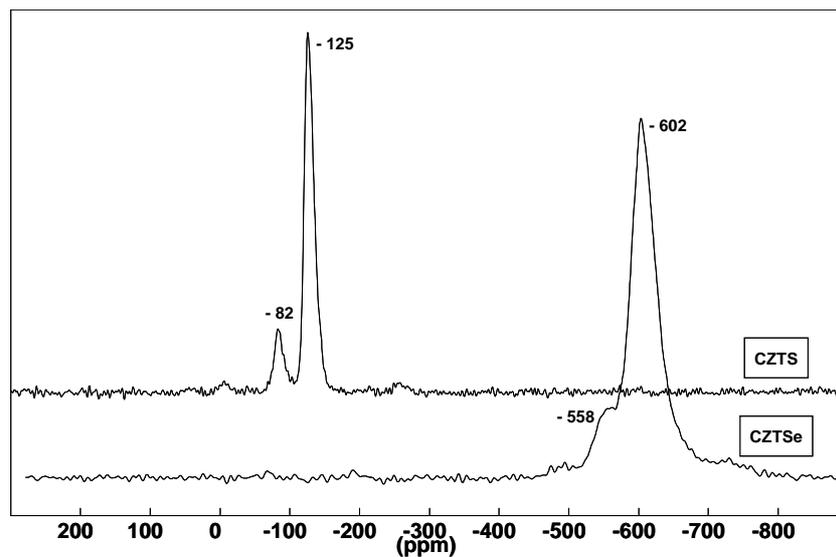


Figure 86 : Spectres ^{119}Sn d'échantillon de type A+B refroidi lentement à base de soufre et de sélénium
 Les compositions des échantillons sont $\text{Cu}_{1.79}\text{Zn}_{1.14}\text{Sn}_{0.99}\text{S}_4$ et $\text{Cu}_{1.76}\text{Zn}_{1.19}\text{Sn}_{0.96}\text{Se}_4$, soient 8(2) et 9(2) % de lacunes respectivement. Les raies à -82 et -558 ppm représentent respectivement 15(2) et 14(3) % de l'aire des spectres. Conditions d'acquisition : voir IV.1.1.d.

VI Conclusion

VI.1 Rappel des principaux résultats

Cette partie ne concerne que les composés pauvres en cuivre et riches en zinc, et les résultats présentés sont valables dans les conditions de synthèse utilisées (voie solide à 750 °C).

VI.1.1 Substitutions et diagrammes de phases

- Les diagrammes de phases des composés sulfurés et sélénés pauvres en cuivre et riches en zinc ont été obtenus (Figure 78), les déviations maximales à la composition stœchiométrique $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}/\text{Se})_4$ sont plus importants pour les composés sélénés.
- Il existe 3 types de substitutions dans ces composés : de type A ($\text{V}_{\text{Cu}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}$), de type B ($2\text{Zn}_{\text{Cu}} + \text{Zn}_{\text{Sn}}$) et de type C ($2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}$), la substitution de type A peut se combiner avec celle de type B ou C.
- Les composés les plus riches en zinc sont systématiquement de type A+B et donc pauvres en étain.
- Les composés les plus pauvres en cuivre sont de type A+B pour les sulfures, mais seulement de type A pour les sélénures.
- Certaines compositions (pour des phases riches en étain) n'ont pu être obtenues qu'en présence d'un agent de transport (non testé sur les sélénures). Nous n'avons pas d'explication claire à cette observation.

VI.1.2 Structures et synthèse

- Quelque soit la composition, les composés CZTS/CZTSe n'adoptent jamais la structure stannite.
- La structure la plus stable en dessous de la température critique (220 °C pour les sulfures) est la k sterite ordonn e (groupe d'espace *I-4*). Toutefois, Il y a nécessairement du désordre dans le plan cuivre/zinc dû au défaut $[\text{Cu}_{\text{Zn}}(2d) + \text{Zn}_{\text{Cu}}(2c)]$. Lorsque le désordre dans ce plan est total la structure est la k sterite d sordonn e (groupe d'espace *I-42m*).
- A la température ambiante la cinétique d'évolution vers l'ordre à l'équilibre est très lente. Pour les techniques qui produisent des échantillons fortement désordonnés (généralement le cas pour des couches minces), un recuit à une température

$T_{\text{amb}} < T_{\text{recuit}} < T_{\text{critique}}$ est donc nécessaire pour obtenir des composés faiblement désordonnés.

- Les défauts de type A comme de type B s'agrègent (non testé pour les séléniures de type B).
- Les défauts de type A interagissent avec les défauts à l'origine du désordre dans le plan cuivre-zinc, et limitent ce désordre (non testé pour les séléniures).
- Seuls les composés stœchiométriques ont un « bulk » et une surface de même composition. On observe une très forte déplétion en cuivre et un très large excès de zinc en surface des échantillons pauvres en cuivre et riches en zinc (Figure 77) (non testé sur les séléniures).

VI.2 Confrontation de résultats obtenus par différentes méthodes d'analyse

Il est parfois difficile de mettre en lien des informations issues de méthodes d'analyses qui ne permettent pas d'étudier la même portion du matériau : par exemple, la composition de l'extrême surface mesurée par XPS sur des échantillons pauvres en cuivre et riches en zinc ne correspond pas au diagramme de phases déterminé à partir des mesures de composition par EDS ou WDS. Cette composition de surface est très pauvre en cuivre et riche en zinc, ce qui impliquerait un taux de lacunes très importants, qui imposerait des contraintes structurales beaucoup trop fortes dans la structure k sterite. Les informations obtenues par DRX et analyse de composition ne sont donc clairement pas transposable à la surface. Par exemple on ne peut pas chercher à attribuer la large déplétion en cuivre en extrême surface à la présence de lacunes sur les sites cristallographiques $2a$ ou $2c$ de la structure k sterite puisque la notion de structure cristalline perd son sens pour l'extrême surface.

Il est également utile de noter que la RMN fournit des informations sur l'environnement local des atomes qui sont difficilement transposables à la structure moyenne observ e par DRX qui est une réponse collective à l'échelle d'un très grand nombre d'atomes : on observe par RMN que 2 atomes d'étain sont affectés par lacune, or étant donn e la géométrie d termin e par DRX, une distribution aléatoire de ces lacunes conduirait à un rapport 4 : 1. Afin de respecter ce rapport 2 : 1 il faut envisager une agrégation des défauts de type A [$V_{\text{Cu}(2a)} + \text{Zn}_{\text{Cu}(2c)}$]. De plus, le fait que dans les matériaux de type A on observe une limitation du désordre montre une interaction entre les défauts de type A et ceux à l'origine du désordre

$[\text{Cu}_{\text{Zn}}(2d) + \text{Zn}_{\text{Cu}}(2c)]$, ce qui conduit localement à des arrangements très différents de ceux de la structure k sterite.

L'interprétation des donn es se heurte donc régulièrement aux concepts rigides que nous nous imposons : on ne peut pas décrire l'extrême surface avec le modèle structural k sterite, mais il n'y a pas de frontière entre « l'extrême surface » et « le bulk » d'un matériau : finalement on peut se demander dans quelle mesure la surface intervient (ou pas) en DRX.

De la même manière on observe par RMN des zones très riches en zinc dans les échantillons de type B, ce qui montre que les défauts liés à ce type d'écart à la stœchiométrie ($[\text{Zn}_{\text{Sn}} + 2\text{Zn}_{\text{Cu}}]$) se regroupent spatialement. Or remplacer plusieurs atomes d'étain et de cuivre par du zinc dans un volume limité correspond à une structure très proche de ZnS cubique à l'échelle de quelques dizaines d'atomes : la distinction entre écart à la stœchiométrie et nano-inclusion de ZnS semble être autant dépendante de définitions qui traduisent des vues de l'esprit et des cultures scientifiques que des frontières claires entre deux phénomènes chimiques.

VI.2.1 Retour vers le photovoltaïque

Cette thèse s'inscrit dans un projet ANR visant à développer l'utilisation de CZTS comme absorbeur dans des cellules photovoltaïques en couches minces, elle a donc pour objectif de fournir des éléments de réponse à des questions fondamentales que se posent les acteurs de cette filière. La question centrale de cette thèse était « pourquoi les composés pauvres en cuivre et riches en zinc donnent de meilleures performances photovoltaïque ? ».

VI.2.1.a CZTS et les phases secondaires

Avant une détermination précise de la composition optimale, une des premières difficultés à l'élaboration de cellules photovoltaïques en couches minces à base de CZTS est la formation de phases secondaires, qui en plus de réduire la surface efficace, peuvent provoquer une augmentation de la résistance série, des recombinaisons aux interfaces voire des courts-circuits.^{50,122,123} Les composés préparés en couches minces comportent des phases secondaires, y compris la cellule record à 12.6 % qui contient du ZnSe en quantité suffisante pour être observ e par microscopie électronique à balayage.³⁶ Le fait d'utiliser des conditions pauvres en cuivre, pauvres en étain et riches en zinc mène à des compositions de type A+B mais permet également de limiter fortement l'apparition de phases secondaires telles que Cu_xQ ou Sn_xQ , qui ont un effet délétère sur les cellules solaires ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ou un mélange S+Se). Pour les cellules à rendements modestes (quelques pourcents), il est donc difficile de

déterminer si l'amélioration des performances est due à la diminution de la quantité de ces phases secondaires ou aux effets bénéfiques des écarts à la stœchiométrie. L'augmentation des rendements au-delà de 10 % a permis de confirmer la supériorité intrinsèque de CZTS pauvre en cuivre et riche en zinc, et donc de diriger notre étude vers les matériaux de cette composition.

VI.2.1.b Quelle composition pour un CZTS photovoltaïque ?

L'obtention d'un diagramme de phases a permis d'affiner la question de la composition idéale des composés CZTS : tout d'abord on a pu confirmer que CZTS peut avoir une composition proche de la composition moyenne mesurée sur des cellules photovoltaïques (Figure 15) : ainsi c'est une propriété intrinsèque de composés non-stœchiométriques, et non la présence d'autres phases, qui permet l'amélioration des rendements.

Une fois ce point confirmé, le fait d'avoir observé différents types de substitutions dans les composés pauvres en cuivre et riches en zinc pose la question suivante « Quel type de substitution (ou quelle combinaison de types de substitution) permet d'obtenir les meilleurs rendements ? ». On observe que les compositions qui donnent les meilleures cellules semblent correspondre à la combinaison des substitutions A et B (Figure 15) (NB : l'incertitude sur les mesures de composition effectuées sur couches minces ne permet pas de distinguer les différents types de substitution de manière indiscutable). Ainsi la question de départ « Pourquoi des écarts à la stœchiométrie de type pauvre en cuivre et riche en zinc semblent-ils profitables ? » a donc été reformulée en « Pourquoi les matériaux de Type A+B sont meilleurs pour l'application photovoltaïque ? ».

Des études théoriques suggèrent que les défauts Cu_{Sn} et Sn_{Zn} sont des centres de recombinaison très efficaces des paires électron-trou : il faut donc en minimiser la concentration. Le défaut Cu_{Sn} ne se forme pas dans des conditions pauvres en cuivre ou stœchiométrique, alors que le défaut Sn_{Zn} est très répandu dans des conditions stœchiométriques ou pauvres en zinc, via les complexes de défaut de type C ($\text{Sn}_{\text{Zn}} + 2\text{Cu}_{\text{Zn}}$).^{39,51} Cela peut expliquer les mauvaises performances des composés stœchiométriques, et suggère qu'il faut s'éloigner le plus possible de la zone Cu-riche Sn-pauvre (qui correspond à la zone des composés de type C). Le mécanisme de substitution de type B est l'opposé de celui de type C, il y a donc concurrence entre la formation des complexes de défauts à l'origine de ces deux types d'écarts à la stœchiométrie et un écart à la stœchiométrie de type B traduit un équilibre fortement déplacé vers la formation de complexes de défauts $[\text{Zn}_{\text{Cu}} + \text{Zn}_{\text{Sn}}]$ au détriment de $[\text{Sn}_{\text{Zn}} + 2\text{Cu}_{\text{Zn}}]$. Ainsi substitution de

type B permet la limitation de la formation de centres de recombinaisons Sn_{Zn} , néfastes aux cellules solaires.

Il a été observé que les compositions les plus efficaces sont celles de type A+B (voir Figure 15), or le paragraphe précédent n'explique le rôle positif que du type B. Comme on n'a pas observé d'interaction entre les défauts de type A et B, chaque mécanisme doit avoir indépendamment un rôle positif : on cherche donc quel est celui du type A.

Récemment, de nombreux auteurs ont rapporté que le problème majeur des cellules à base de CZTS est un fort déficit en tension de circuit ouvert.^{36,39,45,121,122} La comparaison des caractéristiques électriques de cellules solaires très performantes de CZTSSe et CIGSe ayant un bandgap proche (respectivement 1.13 et 1.14 eV) illustre bien ce point³⁶ : les rendements de ces cellules sont 12.6 et 20.3% respectivement, les courants de court circuit proches (35.2 et $35.7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), mais les tensions de circuit ouvert sont 513 et 730 mV. Des inhomogénéités de structure attribuées au désordre dans le plan cuivre-zinc ont été rapportées comme une des principales causes de fluctuations de bandgap à l'origine de ce phénomène.^{39,43-45,91} Or l'étude par RMN présentée dans cette thèse montre que des écarts à la stœchiométrie de type A permettent de diminuer le désordre cuivre-zinc, ce qui suggère un effet bénéfique pour l'application photovoltaïque.

La combinaison des types A et B permet donc de limiter les recombinaisons dues à présence de centres de recombinaisons Sn_{Zn} ainsi qu'aux fluctuations de bandgap induites par le désordre dans le plan cuivre-zinc, ce qui explique le rôle primordial des écarts à la stœchiométrie pour l'application photovoltaïque.

VI.2.1.c CZTS, CZTSe ou CZTSSe ?

Cette thèse ne permet pas d'expliquer pourquoi la substitution de tout ou partie du soufre par du sélénium permet aujourd'hui d'obtenir de meilleurs rendements. On peut toutefois évoquer les points suivants :

- L'aire d'existence des composés à base de sélénium est notablement plus grande que celle des composés à base de soufre (Figure 78) : des fluctuations latérales à la composition moyenne (inévitables quelque soit la technique de dépôt en couche mince utilisée) vont donc plus facilement mener à des phases secondaires ou à des grains de composition non A+B dans les composés à base de soufre, expliquant une plus grande difficulté à obtenir de hauts rendements avec ces derniers (Figure 87).
- Les défauts de type A et B, bénéfiques pour les performances photovoltaïques, peuvent être formés en plus grande concentration dans les composés séléniés que dans

les composés sulfurés (écarts maximum à la stœchiométrie plus importants, voir Figure 78).

D'autres facteurs, tels que la présence ou non de désordre et la modification de l'alignement des bandes de CZTS avec celles de la couche tampon évoluent probablement en fonction du taux de sélénium, jouant un rôle important dans les performances des dispositifs. On peut faire le parallèle avec les composés CIGS, pour lesquels la supériorité des matériaux séléniés n'est pas due à un seul paramètre mais une combinaison de plusieurs phénomènes pas forcément totalement compris.

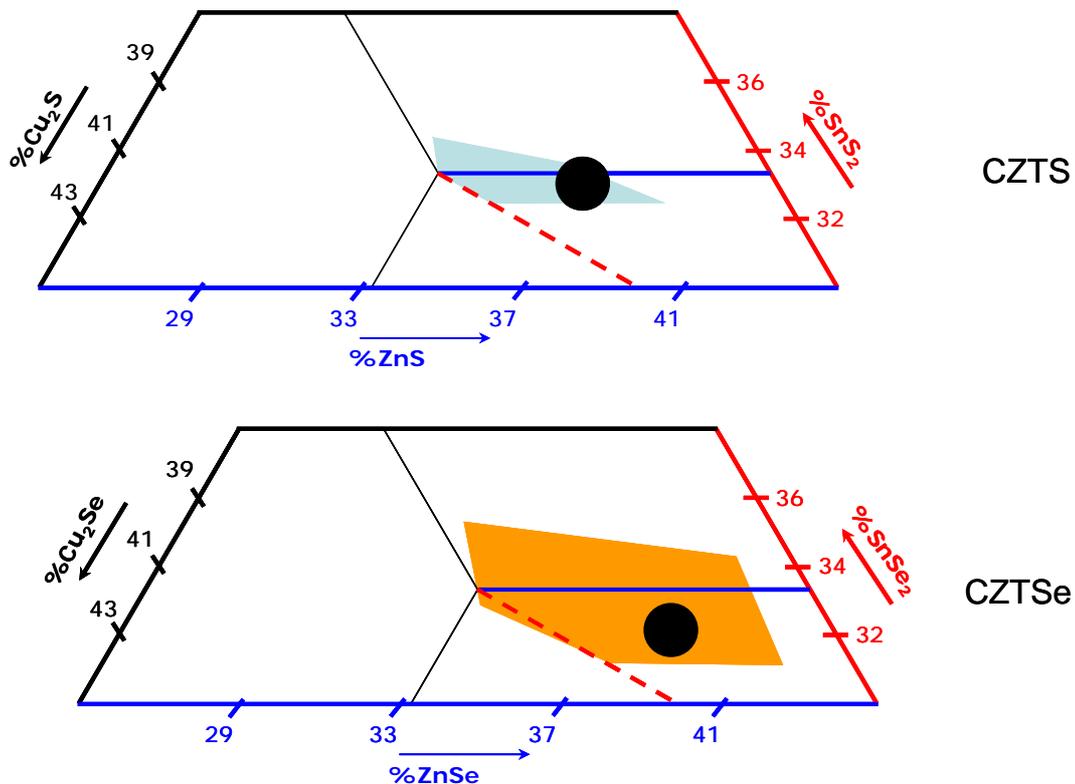


Figure 87 : Diagrammes de phases des composés à base de soufre et de sélénium, impact de fluctuations de composition. Les points noirs représentent une composition ciblée (centre) et les inhomogénéités de dépôt (rayon, ici arbitrairement de l'ordre de 2%).

Pour les sulfures (en haut), de faibles inhomogénéités de dépôt peuvent conduire à des grains de composition en dehors de l'aire d'existence des composés CZTS de type A+B, et donc mener à l'apparition de phases secondaires délétères (composés binaires ou de grains de CZTS riches en étain).

Pour les sélénures (en bas) des fluctuations de composition du même ordre permettent d'obtenir uniquement des grains CZTSe de type A+B.

VI.3 Perspectives

VI.3.1 Suite de l'étude de composés sous forme de poudre

Pour les composés à base de soufre, l'étude de la surface doit être approfondie : une déplétion en cuivre en surface a été observée dans les composés de type A+B, il serait important de savoir si les composés de type A ou B ont la même propriété. L'effet des conditions de refroidissement (et donc de l'ordre cuivre/zinc) sur cette déplétion est également encore inconnu. Outre ces informations brutes, il apparaît important de déterminer si cette déplétion est un phénomène positif ou négatif pour les cellules solaires, car elle impacte probablement fortement les performances de celles-ci. Cela passe par l'étude de l'alignement des bandes de CZTS avec celles de la couche tampon. Des études par XPS et NEXAFS ont notamment permis d'étudier cet alignement à partir des composés déposés en couches minces.⁴⁶ Des expériences similaires sont envisageables à partir de poudres préparées sous forme de pastille : une étude à partir de composés bien caractérisés comme étant de type A/B/A+B et de structure ordonnée/désordonnée serait très coûteuse en temps mais d'un grand intérêt pour déterminer les caractéristiques chimiques idéales d'un absorbeur CZTS.

La comparaison de la structure des composés sulfurés et sélénisés n'a pour l'instant pas montré de différence entre ces deux familles hormis une plus large aire d'existence pour les sélénures. Cependant un certain nombre de résultats n'a pas encore été obtenu (faute de temps) sur cette seconde famille, notamment la limitation du désordre dans les composés de type A et la déplétion en cuivre en surface des échantillons non-stœchiométriques, et la détermination de la température de transition de la phase ordonnée vers la phase désordonnée. Des échantillons et un protocole expérimental sont disponibles pour engager ces études. Des tests préliminaires ont montré que la détermination de la température de transition pourra se faire par spectroscopie Raman en augmentant la température d'un échantillon grâce à une plaque chauffante et en mesurant sa température réelle (qui est différente de celle de la plaque, notamment à cause de l'échauffement provoqué par le LASER) grâce au rapport d'intensité des raies Stokes/anti-Stokes.

Pour les composés CZT(S,Se) avec différents rapports S/Se un point supplémentaire devra être abordé : celui de l'ordre S/Se qui pourrait mener à des sur-structures. Quelques échantillons et un protocole expérimental sont également disponibles, des premiers résultats indiquent que l'aire d'existence des composés augmente d'autant plus que le rapport Se/S est

important.* La finalité de ces études serait de trouver des différences structurales en mesure d'expliquer l'intérêt d'utiliser des composés totalement ou partiellement séléniés.

* : Des échantillons de composition ciblée $\text{Cu}_{1.4}\text{Zn}_{1.3}\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_4$ ont été synthétisés avec des rapports S:Se suivants : 100:0 / 75:25 / 50:50 / 25:75 / 0:100.

Pour le composé pur soufre et celui pur sélénium, cette composition ciblée est hors de l'aire d'existence et on obtient un échantillon dont la phase quaternaire est un écart maximum à la stœchiométrie. Pour toute la série, la phase quaternaire obtenue est d'autant plus pauvre en cuivre est riche en zinc que le taux de sélénium est important.

VI.3.2 Vers l'étude structurale de CZTS déposé en couches minces avec des techniques de laboratoire

Une part importante des résultats de cette thèse ont été obtenus grâce à l'utilisation de méthodes non compatibles avec des échantillons déposés en couches minces. Si ces résultats permettent de discuter de l'impact de la structure sur les propriétés, l'étude structurale de composés préparés en couches minces doit venir valider les hypothèses formulées. C'est notamment dans cette optique que les composés préparés ont été étudiés par spectroscopie Raman : la mise en évidence de la structure k sterite d sordonn e par diffraction des rayons X a requis de très nombreuses expériences, en partie au synchrotron sur monocristal. La distinction entre composés de type A et de type B a également été très coûteuse en temps et a nécessité l'utilisation de la microsonde pour déterminer très précisément les compositions (les résultats obtenus n'auraient pu l'être sur couches minces). Gr ce à ces analyses nous disposons de références des différents types de composition bien caract ris es comme faiblement et fortement désordonnés. Leur étude systématique par spectroscopie Raman a permis de dégager deux facteurs qui permettent d'estimer à partir d'un spectre enregistré en quelques secondes le désordre et la composition (sous réserve d'un désordre faible) d'échantillons préparés en couches minces. Avec une faible taille de faisceau LASER (micro Raman) il est même possible de vérifier l'homogénéité de ce désordre sur un dépôt.

De la même manière, l'étude systématique des composés obtenus par RMN du solide a permis d'obtenir des signatures spécifiques de la structure k sterite, du désordre et des substitutions de type A et B. Des expériences sur couches minces sont prévues : on s'attend à confirmer la structure k sterite, pouvoir évaluer le niveau désordre et déterminer le type de composition.

VII Références bibliographiques

- (1) EPIA. Global market outlook for photovoltaics: 2013-2017.
- (2) OECD. OECD 2011-2012 Factbook (2009 data).
- (3) EPIA. Global market outlook for photovoltaics until 2013, 2008.
- (4) M Taugei; Frankl, P.; alesma, E.; de Wild-Scholten, M.; Fthenakis, V. Life cycle assessment of present and future photovoltaic systems <http://www.ecn.nl/publications/ECN-M--07-109>.
- (5) Greenpeace; EPIA. Solar Generation V - 2008.
- (6) Fthenakis, V. *MRS Bull.* **2012**, *37*, 425–430.
- (7) Fthenakis, V. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2009**, *13*, 2746–2750.
- (8) USGS. Indium statistics and information. *USGS minerals information*, 2010.
- (9) Zhao, J.; Wang, A.; Green, M. A.; Ferrazza, F. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 1991–1993.
- (10) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2013**, *21*, 827–837.
- (11) First Solar Sets World Record for CdTe Solar Cell Efficiency. Rendement certifié, publication académique en attente. <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=828273>, 2014.
- (12) Jackson, P.; Hariskos, D.; Lotter, E.; Paetel, S.; Wuerz, R.; Menner, R.; Wischmann, W.; Powalla, M. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2011**, *19*, 894–897.
- (13) Seol, J.-S.; Lee, S.-Y.; Lee, J.-C.; Nam, H.-D.; Kim, K.-H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *75*, 155–162.
- (14) Persson, C. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 053710.
- (15) Chen, S.; Gong, X. G.; Walsh, A.; Wei, S.-H. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 041903–041903–3.
- (16) Grossberg, M.; Krustok, J.; Raudoja, J.; Timmo, K.; Altosaar, M.; Raadik, T. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 7403–7406.
- (17) Shockley, W.; Queisser, H. J. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510–519.
- (18) Souilah, M. *Étude cristallographique de semi-conducteurs CIGSe pour cellules photovoltaïques en couches minces*; Nantes, 2009.
- (19) Hahn, H.; Schulze, H. *Naturwissenschaften* **1965**, *52*, 426–426.
- (20) Nitsche, R.; Sargent, D. F.; Wild, P. *J. Cryst. Growth* **1967**, *1*, 52–53.
- (21) Schäfer, W.; Nitsche, R. *Mater. Res. Bull.* **1974**, *9*, 645–654.
- (22) Guen, L.; Glaunsinger, W. S.; Wold, A. *Mater. Res. Bull.* **1979**, *14*, 463–467.
- (23) Schleich, D. M.; Wold, A. *Mater. Res. Bull.* **1977**, *12*, 111–114.
- (24) Hall, S. R.; Szymanski, J. T.; Stewart, J. M. *Can Miner.* **1978**, *16*, 131–137.
- (25) Bernardini, G. P.; Bonazzi, P.; Corazza, M.; Corsini, F.; Mazzetti, G.; Poggi, L.; Tanelli, G. *Eur J Miner.* **1990**, *2*, 219–225.
- (26) Katagiri, H.; Sasaguchi, N.; Hando, S.; Hoshino, S.; Ohashi, J.; Yokota, T. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1997**, *49*, 407–414.
- (27) Friedlmeier, T.; Wieser, N.; Walter, T.; Dittrich, H.; Schock, H.-W. *Proc. 14th Eur. PVSEC Exhib.* **1997**.
- (28) Katagiri, H.; Saitoh, K.; Washio, T.; Shinohara, H.; Kurumadani, T.; Miyajima, S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, *65*, 141–148.
- (29) Ito, K.; Nakazawa, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, 2094–2097.
- (30) Kobayashi, T.; Jimbo, K.; Tsuchida, K.; Shinoda, S.; Oyanagi, T.; Katagiri, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*, 783.
- (31) Jimbo, K.; Kimura, R.; Kamimura, T.; Yamada, S.; Maw, W. S.; Araki, H.; Oishi, K.; Katagiri, H. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 5997–5999.

- (32) Katagiri, H.; Jimbo, K.; Yamada, S.; Kamimura, T.; Maw, W. S.; Fukano, T.; Ito, T.; Motohiro, T. *Appl. Phys. Express* **2008**, *1*, 041201.
- (33) Katagiri, H.; Jimbo, K.; Tahara, M.; Araki, H.; Oishi, K. In *Materials Research Society Symposium Proceedings*; 2009; p. 1165.
- (34) Guo, Q.; Ford, G. M.; Yang, W.-C.; Hages, C. J.; Hillhouse, H. W.; Agrawal, R. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *105*, 132–136.
- (35) Fella, C. M.; Romanyuk, Y. E.; Tiwari, A. N. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*.
- (36) Wang, W.; Winkler, M. T.; Gunawan, O.; Gokmen, T.; Todorov, T. K.; Zhu, Y.; Mitzi, D. B. *Adv. Energy Mater.* **2013**.
- (37) Todorov, T. K.; Tang, J.; Bag, S.; Gunawan, O.; Gokmen, T.; Zhu, Y.; Mitzi, D. B. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 34–38.
- (38) Todorov, T. K.; Reuter, K. B.; Mitzi, D. B. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E156–E159.
- (39) Polizzotti, A.; Repins, I. L.; Noufi, R.; Wei, S.-H.; Mitzi, D. B. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3171.
- (40) Mitzi, D. B.; Gunawan, O.; Todorov, T. K.; Barkhouse, D. A. R. *R. Soc. Lond. Philos. Trans. Ser. A* **2013**, *371*, 10432.
- (41) Duan, H.-S.; Yang, W.; Bob, B.; Hsu, C.-J.; Lei, B.; Yang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1466–1471.
- (42) Gunawan, O.; Todorov, T. K.; Mitzi, D. B. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 233506.
- (43) Romero, M. J.; Du, H.; Teeter, G.; Yan, Y.; Al-Jassim, M. M. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 165324.
- (44) Mendis, B. G.; Shannon, M. D.; Goodman, M. C.; Major, J. D.; Claridge, R.; Halliday, D. P.; Durose, K. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2014**, *22*, 24–34.
- (45) Gokmen, T.; Gunawan, O.; Todorov, T. K.; Mitzi, D. B. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 103506.
- (46) Yan, C.; Liu, F.; Song, N.; Ng, B. K.; Stride, J. A.; Tadich, A.; Hao, X. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 173901.
- (47) Scragg, J. J.; Ericson, T.; Kubart, T.; Edoff, M.; Platzer-Björkman, C. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4625–4633.
- (48) Scragg, J. J.; Kubart, T.; Wätjen, J. T.; Ericson, T.; Linnarsson, M. K.; Platzer-Björkman, C. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3162–3171.
- (49) Scragg, J. J.; Wätjen, J. T.; Edoff, M.; Ericson, T.; Kubart, T.; Platzer-Björkman, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19330–19333.
- (50) Delbos, S. *EPJ Photovolt.* **2012**, *3*, 35004.
- (51) Chen, S.; Walsh, A.; Gong, X.-G.; Wei, S.-H. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1522–1539.
- (52) Winkler, M. T.; Wang, W.; Gunawan, O.; Hovel, H. J.; Todorov, T. K.; Mitzi, D. B. *Energy Environ. Sci.* **2013**.
- (53) Katagiri, H.; Jimbo, K.; Maw, W. S.; Oishi, K.; Yamazaki, M.; Araki, H.; Takeuchi, A. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 2455–2460.
- (54) Shin, B.; Zhu, Y.; Bojarczuk, N. A.; Chey, S. J.; Guha, S. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 053903.
- (55) Fella, C. M.; Uhl, A. R.; Romanyuk, Y. E.; Tiwari, A. N. *Phys. Status Solidi A* **2012**, *209*, 1043–1048.
- (56) Olekseyuk, I. D.; Dudchak, I. V.; Piskach, L. V. *J. Alloys Compd.* **2004**, *368*, 135–143.
- (57) Chen, S. Y.; Yang, J. H.; Gong, X. G.; Walsh, A.; Wei, S. H. *Phys Rev B Condens Matter* **2010**, *81*, 35–37.
- (58) Nagoya, A.; Asahi, R.; Wahl, R.; Kresse, G. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 113202.
- (59) Maeda, T.; Nakamura, S.; Wada, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2011**, *50*, 04DP07.
- (60) Walsh, A.; Chen, S.; Wei, S.-H.; Gong, X.-G. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 400–409.
- (61) Huang, D.; Persson, C. *Thin Solid Films* **2013**, *535*, 265–269.

- (62) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- (63) Fontané, X.; Izquierdo-Roca, V.; Saucedo, E.; Schorr, S.; Yukhymchuk, V. O.; Valakh, M. Y.; Pérez-Rodríguez, A.; Morante, J. R. *J. Alloys Compd.* **2012**, *539*, 190–194.
- (64) Bonazzi, P.; Bindi, L.; Bernardini, G. P.; Menchetti, S. *Can. Mineral.* **2003**, *41*, 639–647.
- (65) Schorr, S.; Hoebler, H.-J.; Tovar, M. *Eur. J. Mineral.* **2007**, *19*, 65–73.
- (66) Lafond, A.; Choubrac, L.; Guillot-Deudon, C.; Deniard, P.; Jobic, S. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2571–2577.
- (67) Schorr, S. *Sol Energ Mat Sol* **2011**, *95*, 1482–1488.
- (68) Valakh, M. Y.; Kolomys, O. F.; Ponomaryov, S. S.; Yukhymchuk, V. O.; Babichuk, I. S.; Izquierdo-Roca, V.; Saucedo, E.; Perez-Rodriguez, A.; Morante, J. R.; Schorr, S.; Bodnar, I. V. *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.* **2013**, *7*, 258–261.
- (69) Grossberg, M.; Krustok, J.; Raudoja, J.; Raadik, T. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 102102–102102–4.
- (70) Nespolo, M.; Ferraris, G. *Z. Für Krist. J. Struct. Phys. Chem. Asp. Cryst. Mater.* **2009**, *218*, 178–181.
- (71) Nespolo, M.; Ferraris, G. *Acta Crystallogr. A* **2004**, *60*, 89–95.
- (72) Paier, J.; Asahi, R.; Nagoya, A.; Kresse, G. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 115126.
- (73) Ichimura, M.; Nakashima, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2009**, *48*, 090202.
- (74) Brown, I. D.; Altermatt, D. *Acta Crystallogr. B* **1985**, *41*, 244–247.
- (75) Brese, N. E.; O’Keeffe, M. *Acta Crystallogr. B* **1991**, *47*, 192–197.
- (76) Corazza, M.; Corsini, F.; Tanelli, G. *Rendiconti Soecieta Ital. Mineral. E Petrol.* **1986**, *41*, 217–222.
- (77) Bernardini, G. P.; Borrini, D.; Caneschi, A.; Benedetto, F. D.; Gatteschi, D.; Ristori, S.; Romanelli, M. *Phys. Chem. Miner.* **2000**, *27*, 453–461.
- (78) Choubrac, L.; Lafond, A.; Guillot-Deudon, C.; Moëlo, Y.; Jobic, S. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3346–3348.
- (79) Washio, T.; Nozaki, H.; Fukano, T.; Motohiro, T.; Jimbo, K.; Katagiri, H. *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 074511.
- (80) Nozaki, H.; Fukano, T.; Ohta, S.; Seno, Y.; Katagiri, H.; Jimbo, K. *J Alloys Compd* **2012**, *524*, 22–25.
- (81) Rouseau, J.-J. *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*; Elsevier Masson, 1995.
- (82) Brennan, S.; Cowan, P. L. *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 850–853.
- (83) Lafond, A.; Choubrac, L.; Guillot-Deudon, C.; Fertey, P.; Evain, M.; Jobic, S. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2014**, *70*, 390–394.
- (84) Dimitrievska, M.; Fairbrother, A.; Pérez-Rodríguez, A.; Saucedo, E.; Izquierdo-Roca, V. *Acta Mater.* **2014**, *70*, 272–280.
- (85) Choubrac, L.; Paris, M.; Lafond, A.; Guillot-Deudon, C.; Rocquefelte, X.; Jobic, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 10722–10725.
- (86) Hahn, E. L. *Phys. Rev.* **1950**, *80*, 580–594.
- (87) Bragg, W. L.; Williams, E. J. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* **1934**, *145*, 699–730.
- (88) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70–76.
- (89) Pietrass, T.; Taulelle, F. *Magn. Reson. Chem.* **1997**, *35*, 363–366.
- (90) Bastow, T. J.; Stuart, S. N. *Phys. Status Solidi B* **1988**, *145*, 719–728.
- (91) Scragg, J. J. S.; Choubrac, L.; Lafond, A.; Ericson, T.; Platzer-Björkman, C. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 041911.
- (92) Cheng, A.-J.; Manno, M.; Khare, A.; Leighton, C.; Campbell, S. A.; Aydil, E. S. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2011**, *29*, 051203.

- (93) Fernandes, P. A.; Salomé, P. M. P.; da Cunha, A. F. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 2519–2523.
- (94) Fernandes, P. A.; Salomé, P. M. P.; da Cunha, A. F. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 7600–7606.
- (95) Fontané, X.; Calvo-Barrío, L.; Izquierdo-Roca, V.; Saucedo, E.; Pérez-Rodríguez, A.; Morante, J. R.; Berg, D. M.; Dale, P. J.; Siebentritt, S. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 181905.
- (96) Gürel, T.; Sevik, C.; Çağın, T. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 205201.
- (97) Khare, A.; Himmetoglu, B.; Johnson, M.; Norris, D. J.; Cococcioni, M.; Aydil, E. S. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 083707–083707–083709.
- (98) Khare, A.; Himmetoglu, B.; Cococcioni, M.; Aydil, E. S. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 123704.
- (99) Himmrich, M.; Haeuseler, H. *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.* **1991**, *47*, 933–942.
- (100) Altosaar, M.; Raudoja, J.; Timmo, K.; Danilson, M.; Grossberg, M.; Krustok, J.; Mellikov, E. *Phys. Status Solidi A* **2008**, *205*, 167–170.
- (101) Dumcenco, D.; Huang, Y.-S. *Opt. Mater.* **2013**, *35*, 419–425.
- (102) Dimitrievska, M.; Fairbrother, A.; Fontané, X.; Jawhari, T.; Izquierdo-Roca, V.; Saucedo, E.; Pérez-Rodríguez, A. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 021901.
- (103) Caballero, R.; Garcia-Llamas, E.; Merino, J. M.; León, M.; Babichuk, I.; Dzhagan, V.; Strelchuk, V.; Valakh, M. *Acta Mater.* **2014**, *65*, 412–417.
- (104) Valakh, M. Y.; Dzhagan, V. M.; Babichuk, I. S.; Fontane, X.; Perez-Rodriquez, A.; Schorr, S. *JETP Lett.* **2013**, *98*, 255–258.
- (105) Izquierdo-Roca, V.; Shavel, A.; Saucedo, E.; Jaime-Ferrer, S.; Álvarez-García, J.; Cabot, A.; Pérez-Rodríguez, A.; Bermudez, V.; Morante, J. R. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, Supplement 1, S83–S88.
- (106) Vineyard, G. H. *Phys. Rev.* **1956**, *102*, 981–992.
- (107) Katagiri, H.; Ishigaki, N.; Ishida, T.; Saito, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, *40*, 500.
- (108) Levenco, S.; Dumcenco, D.; Wang, Y. P.; Huang, Y. S.; Ho, C. H.; Arushanov, E.; Tezlevan, V.; Tiong, K. K. *Opt. Mater.* **2012**, *34*, 1362–1365.
- (109) He, J.; Sun, L.; Chen, S.; Chen, Y.; Yang, P.; Chu, J. *J. Alloys Compd.* **2012**, *511*, 129–132.
- (110) Bär, M.; Schubert, B.-A.; Marsen, B.; Krause, S.; Pookpanratana, S.; Unold, T.; Weinhardt, L.; Heske, C.; Schock, H.-W. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 112103.
- (111) Fairley, N. *Casa XPS - www.casxps.com*.
- (112) Schmid, D.; Ruckh, M.; Schock, H. W. *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *103*, 409–429.
- (113) Rau, U.; Schock, H. W. *Appl. Phys. A* **1999**, *69*, 131–147.
- (114) Souilah, M.; Lafond, A.; Guillot-Deudon, C.; Harel, S.; Evain, M. *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 2274–2280.
- (115) Shin, B.; Gunawan, O.; Zhu, Y.; Bojarczuk, N. A.; Chey, S. J.; Guha, S. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2013**, *21*, 72–76.
- (116) Brammertz, G.; Buffière, M.; Oueslati, S.; ElAnzeery, H.; Messaoud, K. B.; Sahayaraj, S.; Köble, C.; Meuris, M.; Poortmans, J. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 163904.
- (117) Mellikov, E.; Altosaar, M.; Raudoja, J.; Timmo, K.; Volobujeva, O.; Kauk, M.; Krustok, J.; Varema, T.; Grossberg, M.; Danilson, M.; Muska, K.; Ernits, K.; Lehner, F.; Meissner, D. *Mater. Chall. Altern. Renew. Energy Ceram. Trans.* **2011**, *224*, 137–141.
- (118) Mellikov, E.; Meissner, D.; Altosaar, M.; Kauk, M.; Krustok, J.; Öpik, A.; Volobujeva, O.; Iljina, J.; Timmo, K.; Klavina, I.; Raudoja, J.; Grossberg, M.; Varema, T.; Muska, K.; Ganchev, M.; Bereznev, S.; Danilson, M. *Adv. Mater. Res.* **2011**, *222*, 8–13.

- (119) Olekseyuk, I. D.; Gulay, L. D.; Dydchak, I. V.; Piskach, L. V.; Parasyuk, O. V.; Marchuk, O. V. *J. Alloys Compd.* **2002**, *340*, 141–145.
- (120) Nateprov, A.; Kravtsov, V. C.; Gurieva, G.; Schorr, S. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* **2013**, *49*, 423–426.
- (121) Wang, K.; Gunawan, O.; Todorov, T.; Shin, B.; Chey, S. J.; Bojarczuk, N. A.; Mitzi, D.; Guha, S. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 143508–143508–3.
- (122) Siebentritt, S.; Schorr, S. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*
- (123) Djemour, R.; Mousel, M.; Redinger, A.; Gütay, L.; Crossay, A.; Colombara, D.; Dale, P. J.; Siebentritt, S. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 222108.
- (124) Richie, nicholas. NIST Manuscript Publication Search http://www.nist.gov/manuscript-publication-search.cfm?pub_id=832430 (accessed May 23, 2014).
- (125) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- (126) Krukau, A. V.; Vydrov, O. A.; Izmaylov, A. F.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 224106.
- (127) Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.

VIII Annexes

VIII.1 Annexe A : Calculs d'équilibre des charges et taux de lacunes

Les calculs d'équilibre des charges sont utilisés comme un indicateur d'une mesure de composition. Dans CZTS, on sait que les éléments sont aux degrés d'oxydation suivants : Cu (I), Zn (II), Sn (IV) et S ou Se (-II). La somme des charges positives doit être égale à la somme des charges négatives, donc toutes les compositions de composés dérivés de CZTQ doivent respecter l'équation d'équilibre des charges : $(Cu + 2 \times Zn + 4 \times Sn - 2 \times Q) = 0$. Des écarts à la valeur 0 mettent en évidence une mauvaise estimation de la quantité d'un ou plusieurs éléments. On calcule généralement l'équilibre des charges par unité formulaire, soit $(Cu + 2 \times Zn + 4 \times Sn - 2 \times Q)/Q$ pour chaque point d'analyse effectué sur un échantillon. Les résultats sont considérés comme non fiables lorsque la moyenne de ces valeurs est supérieure (en valeur absolue) à 0.015, ce qui correspond par exemple à une composition mesurée $Cu_{1.94}ZnSnS_4$ ou $Cu_2ZnSn_{1.015}S_4$ pour une composition réelle Cu_2ZnSnS_4 . Pour une composition $Cu_xZn_ySn_zS_4$, le taux de lacunes vaut $T = 4-x-y-z$. Pour les échantillons de type A, les lacunes sont toutes localisées sur le site $2a$, on a donc $sof(2a) = 1-T$.

VIII.2 Annexe B : Méthodologie des mesures de composition par EDX et microsonde

Pour obtenir des compositions fiables et précises, elles ont été mesurées par analyse microsonde (couplage de plusieurs systèmes WDS), en utilisant une tension d'excitation de 20 kV et un courant de 20nA. 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.

Lors de la première campagne d'analyse, la calibration a été faite à partir des éléments suivants : Cu, Zn, Sn et FeS₂. Ces références ainsi que le composé ZnS ont été régulièrement analysés en cours de séance afin de vérifier cette calibration, et de déterminer les corrections adéquates lorsque les écarts à la composition connue dépassent 1%, ou que l'équilibre des charges par unité formulaire dépasse (en valeur absolue) 0.015. 10 zones d'analyse par échantillon ont été préalablement sélectionnées par observation MEB en électrons rétrodiffusés et analyse EDX, afin d'éviter toute interférence avec une phase secondaire, sur chacune de ces zones, le spectre est acquis 5 fois afin de vérifier la stabilité de la mesure et l'homogénéité des échantillons par études statistiques. Les compositions de 11 échantillons ont ainsi pu être très précisément déterminées avec une erreur sur chaque élément inférieure au pourcent.

Pour les campagnes d'analyses suivantes, le même protocole a été appliqué, en ajoutant une mesure régulière de la composition de deux échantillons de référence analysés lors de la première séance afin de peaufiner les corrections. Les zones analysées passent à 20 par échantillon et les spectres sur chaque zone de 5 à 1.

Les analyses EDX sont faites à la même tension d'accélération (20 kV) mais en utilisant un courant de 1 à 3 nA. Deux échantillons de référence (toujours les mêmes) dont la composition a été précisément déterminée par analyse microsonde sont utilisés comme référence, et les données traitées par le programme DTSA-II.¹²⁴ 10 spectres sur des zones différentes sont enregistrés pour chaque échantillon.

VIII.3 Annexe C : Calculs d'énergie de formation et des paramètres RMN

Les calculs DFT ont été réalisés au laboratoire avec le code VASP¹²⁵ (Vienna Ab initio simulation Package) par Yohann Avril sous la supervision de Xavier Rocquefelte dans le cadre d'un stage de master première année. La fonctionnelle hybride HSE06¹²⁶ a été utilisée à la fois pour l'optimisation des géométries (maille et positions atomiques), le calcul des énergies de formation des phases cristallines et les gradients de champ électriques. Les constantes de couplage quadripolaire exploitées en RMN ont ensuite été obtenues à partir de la formule mathématique suivante : $C_Q = \frac{eQ}{h} V_{ZZ}$, avec $Q(^{65}\text{Cu}) = -20.4 \text{ fm}^2$ et $Q(^{67}\text{Zn}) = 15.0 \text{ fm}^2$ (Q est la constante quadripolaire des noyaux).

Pour parvenir à la convergence, la base d'ondes planes a été étendue jusqu'à une énergie de coupure de 400 eV et une grille de points k de 4x4x2 (Monkhorst-Pack).¹²⁷

Tableau A1 : Calcul des énergies de formation de CZTS et CZTSe kèsterite ordonnée et stannite.

Energies de formation (eV)	CZTS	CZTSe
Kèsterite ordonnée	-77.347	-70.290
Stannite	-77.298	-70.227

Tableau A2 : Paramètres RMN calculés.

Les valeurs de C_Q sont en kHz.

	Kèsterite ordonnée						Stannite			
	Cu(2a)		Cu(2c)		Zn(2d)		Cu(4d)		Zn(2a)	
	C_Q	η_Q	C_Q	η_Q	C_Q	η_Q	C_Q	η_Q	C_Q	η_Q
CZTS	-6587	0	1832	0	-846	0	5671	0	1930	0
CZTSe	-5752	0	1843	0	-293	0	5006	0	712	0

VIII.4 Annexe D : Spectroscopie Raman, conditions expérimentales

Les spectres Raman enregistrés avec l'excitation de 514.5 nm ont été acquis avec un spectromètre Jobin-Yvon T64000 couplé à un microscope. La surface analysée est d'environ 5 μm^2 .

Les spectres Raman avec l'excitation de 785 nm ont été acquis avec un spectromètre Renishaw InVia Reflex, la surface analysée est de l'ordre de 1 μm^2 .

Etant donné l'importance de la puissance du faisceau incident (voir IV.2.2.b), les puissances des LASER sur l'échantillon sont de l'ordre de 0.02 et 0.5 mW/ μm^2 pour les excitations 514 et 785 nm respectivement.

VIII.5 Annexe E : Publications de résultats présentés dans cette thèse

Structure Flexibility of the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Absorber in Low-Cost Photovoltaic Cells: From the Stoichiometric to the Copper-Poor Compounds.

L. Choubrac, A. Lafond, C. Guillot-Deudon, Y. Moëlo, and S. Jobic
Inorganic Chemistry 51(6): 3346–3348

Première preuve expérimentale que la structure kèsterite tolère des écarts à la composition stœchiométrique. Première détermination de la structure d'un échantillon non stœchiométrique, localisation des lacunes en 2a.

Sélection juin 2012 de la revue Cheminform.

Crystal Structures of Photovoltaic Chalcogenides, an Intricate Puzzle to Solve: The Cases of CIGSe and CZTS Materials

A. Lafond, L. Choubrac, C. Guillot-Deudon, P. Deniard, and S. Jobic

Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie: 638(15): 2571–2577

Démonstration de l'existence de deux types de substitution dans les composés pauvres en cuivre et riches en zinc. Présentation des résultats de diffusion anormaux sur poudre : rejet définitif de la structure stannite quelque soit la composition, confirmation que l'excès de zinc de la substitution de type A est dans en 2c. Discussion sur la possibilité que la structure soit kèsterite désordonnée.

Classé parmi les 25 articles les plus lus sur un an de la revue.

Multinuclear (^{67}Zn , ^{119}Sn and ^{65}Cu) NMR Spectroscopy – an Ideal Technique to Probe the Cationic Ordering in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Photovoltaic Materials

L. Choubrac, M. Paris, A. Lafond, C. Guillot-Deudon, X. Rocquefelte, and S. Jobic

Physical Chemistry Chemical Physics 15(26): 10722–10725

Première étude par RMN des composés CZTS. Présentation de l'effet du refroidissement sur le désordre dans le plan cuivre-zinc et de ce désordre sur les spectres RMN et les paramètres de maille.

X-ray resonant single crystal diffraction technique, a powerful tool to investigate the kesterite structure of the photovoltaic $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ compound

A. Lafond, L. Choubrac, C. Guillot-Deudon, P. Fertey, M. Evain and S. Jobic

Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 2014, 70, 390–394

Présentation des résultats obtenus par diffusion anormale sur monocristal. Première preuve expérimentale de l'existence de CZTS dans le groupe d'espace $I-42m$ (structure kèsterite désordonnée).

Article sélectionné par l'union internationale de cristallographie et par le site solar novus today.

A low-temperature order-disorder transition in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films

JJ. Scragg, L. Choubrac, A. Lafond, T. Ericson, and C. Platzer-Björkman

Applied Physics Letters 104(4): 04191

Utilisation de la spectroscopie Raman en conditions résonantes pour caractériser l'ordre dans le plan cuivre-zinc et définition du facteur Q pour déterminer la température de transition de kèsterite ordonnée vers kèsterite désordonnée.

Surface composition deviation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ derivative powdered samples

S. Harel, C. Guillot-Deudon, L. Choubrac, J. Hamon and A. Lafond

Applied Surface Science 303: 107–110

Etude par XPS de la surface de CZTS : mise en évidence d'une forte déplétion en cuivre pour les échantillons pauvres en cuivre et riches en zinc, et d'un large excès de cuivre pour les échantillons riches en cuivre.

Solid state NMR and Raman spectroscopies to address the local structure of defects and the spiky issue of the Cu/Zn disorder in Cu-poor Zn-rich CZTS materials

Michaël Paris, Léo Choubrac, Alain Lafond, Catherine Guillot-Deudon, Stéphane Jobic

Inorganic Chemistry, *accepté mais non publié à la date d'impression*

Etude par RMN et Raman d'échantillons de tous les types de compositions refroidis très lentement et très rapidement. Mise en évidence des signatures spécifiques des différents types de substitution en RMN, et présentation de l'organisation spécifique de ces défauts. Conclusion que quelque soit la composition et les conditions de recuit la structure n'est jamais stannite. Observation que la substitution de type A limite le désordre dans le plan cuivre-zinc. Utilisation du Raman pour évaluer l'ordre dans un échantillon quelque soit sa composition. Introduction du facteur Q' pour déterminer le type de composition d'échantillons faiblement désordonnés.

Reinvestigation of the crystal structure of the photovoltaic $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: evidences of the kesterite structure

En cours de rédaction

Confirmation de la structure kèsterite pour les composés à base de sélénium. Résultats RMN, DRX sur monocristal et Raman. Discussion de l'ordre-désordre dans le plan cuivre-zinc.

Cristallochimie de composés dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ pour des applications photovoltaïques

Les performances des dispositifs photovoltaïques en couches minces utilisant les dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) comme absorbeur sont fortement dépendantes des propriétés cristallochimiques de ce matériau. En particulier les composés plus pauvres en cuivre et plus riches en zinc sont connus pour être les plus efficaces, et le désordre structural comme un frein à l'obtention de hauts rendements. L'étude de ces composés préparés par voie solide a permis d'établir un diagramme de phases qui révèle deux types de substitution distincts. La structure de ces composés a ensuite été étudiée à l'échelle de la maille par des méthodes cristallographiques (diffraction des rayons X sur poudre, monocristal, en conditions conventionnelles et anomales), et à celle de l'atome par RMN du solide (^{65}Cu , ^{67}Zn , ^{119}Sn). La combinaison de ces techniques permet de décrire ces mécanismes de substitution et d'établir une corrélation entre composition, conditions de synthèse et désordre structural. Ensuite, la spectroscopie Raman - largement répandue et utilisable avec des matériaux déposés en couches minces - a été utilisée comme outil de caractérisation. Enfin, une large partie de ces résultats ont pu être étendus aux composés homologues séléniés (dérivés de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$).

Mots-Clés : Késterite, CZTS, CZTSe, Diffraction des rayons X, résonante, RMN du solide, Raman, Monocristal

Crystallochemistry of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ derivatives for the photovoltaic application

The photovoltaic performances of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ derivatives (CZTS)-based thin film solar cells are strongly dependant of the crystallochemistry properties of this material. Particularly, the copper-poor zinc-rich compounds are widely known to be the most efficient, and the structural disorder as a brake on growth of the efficiencies. A large set of CZTS compounds have been synthesized by solid state route. The study of these compounds permits us to determine a phase diagram which reveals two distinct type of substitution. Then we lead a structural investigation, at the scale of the cell with XRD methods (on powders and single crystals, and on classical as well as on resonant conditions), and at the atomic scale with solid state NMR of ^{65}Cu , ^{67}Zn and ^{119}Sn . The combination of these techniques allows describing these substitution mechanisms and finally a relationship between composition, synthesis conditions and structural disorder. Then, Raman spectroscopy – as a common and thin-film suitable method – has been use as a characterization tool. Finally, a large part of these results have been extended to the homologue selenide compounds ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ derivatives).

Keywords: Kesterite, CZTS, CZTSe, XRD, resonant XRD, Solid-state NMR, Raman, Single Crystal